This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

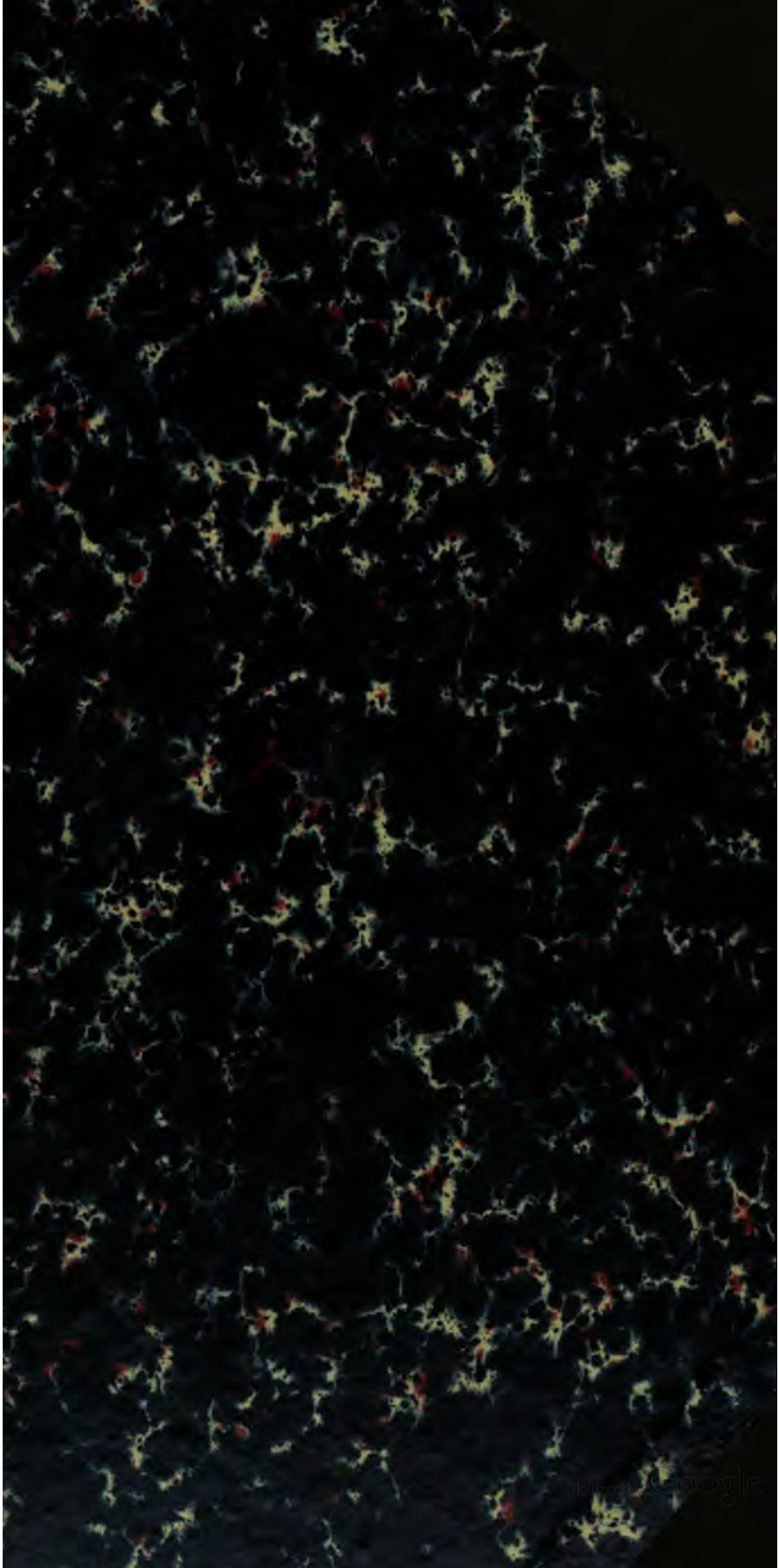
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



AKA
0427
.C

HARVARD UNIVERSITY.

LIBRARY

OF THE

MUSEUM OF COMPARATIVE ZOÖLOGY.

132

Exchange.

September 5, 1901 - November 20, 1901

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

HUNDERTNEUNTER BAND.

WIEN, 1900.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

CIX. BAND. ABTHEILUNG II. b.

JAHRGANG 1899. — HEFT I BIS X.

(MIT 13 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1900.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

Digitized by Google

INHALT.

	Seite
I. Sitzung vom 4. Jänner 1900: Übersicht	3
II. Sitzung vom 11. Jänner 1900: Übersicht	68
III. Sitzung vom 18. Jänner 1900: Übersicht	74
IV. Sitzung vom 1. Februar 1900: Übersicht	89
V. Sitzung vom 8. Februar 1900: Übersicht	131
VI. Sitzung vom 15. Februar 1900: Übersicht	133
VII. Sitzung vom 1. März 1900: Übersicht	145
VIII. Sitzung vom 8. März 1900: Übersicht	147
IX. Sitzung vom 15. März 1900: Übersicht	246
X. Sitzung vom 29. März 1900: Übersicht	275
XI. Sitzung vom 5. April 1900: Übersicht	281
XII. Sitzung vom 3. Mai 1900: Übersicht	387
XIII. Sitzung vom 10. Mai 1900: Übersicht	442
XIV. Sitzung vom 17. Mai 1900: Übersicht	443
XV. Sitzung vom 15. Juni 1900: Übersicht	503
XVI. Sitzung vom 21. Juni 1900: Übersicht	556
XVII. Sitzung vom 5. Juli 1900: Übersicht	583
XVIII. Sitzung vom 12. Juli 1900: Übersicht	721
XIX. Sitzung vom 11. October 1900: Übersicht	841
XX. Sitzung vom 18. October 1900: Übersicht	860
XXI. Sitzung vom 25. October 1900: Übersicht	861
XXII. Sitzung vom 8. November 1900: Übersicht	865
XXIII. Sitzung vom 16. November 1900: Übersicht	894
XXIV. Sitzung vom 22. November 1900: Übersicht	896
XXV. Sitzung vom 6. December 1900: Übersicht	987
XXVI. Sitzung vom 12. December 1900: Übersicht	989
XXVII. Sitzung vom 20. December 1900: Übersicht	991

Andreasch R., Über Methylviolursäure und Methyldilitursäure . . 166
Bamberger M. und *Vischner E.*, Zur Kenntnis der Überwallungsharze. (VI. Abhandlung) 445
— und *Landsiedl A.*, Erythrit in *Trentepohlia Jolithus*. (Vorläufige Mittheilung) 452
— und *Vischner E.*, Zur Kenntnis der Überwallungsharze. (VII. Abhandlung) 723

Digitized by Google

Seite

Bleier O. und *Kohn L.*, Über die Moleculargröße und Dampfdichte des Schwefels. (I. Abhandlung.) (Mit 5 Textfiguren) . . . 455

Bosse C., Über den Stellungsnachweis im Monomethyläther des Dimethylphloroglucins 822

Brunner K., Synthese von Indolinbasen 24

Cohn P., Über die Einwirkung von Menthol auf Acetessigester. (Vorläufige Mittheilung) 69

— und *Fischer A.*, Über Chlor-*m*-Phenylendiamin 153

Cordier V., v., Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln. (Mit 2 Textfiguren) . . . 52

— Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln. (II. Mittheilung) 540

Demmer F., Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyläthylacroleïn 1002

Emich F., Über explosive Gasgemenge. (III. Mittheilung über die Entzündlichkeit dünner Schichten explosiver Gasgemenge.) (Mit 1 Textfigur) 928

Fischer A. und *Winter B.*, Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylpropandiol 186

Franke A., Über die Einwirkung von Brom auf polymere Aldehyde. (I. Mittheilung) 76

— Über Propanal (2-Methyl-2-Brom) 81

— Über die Einwirkung von Natronlauge auf das Propanal-2-Methyl-2-Oxy. (Ein Analogon der Reaction Cannizzaros in der Fettreihe) 897

Friedl A., Über Amidoderivate des Methylphloroglucins 340

Fulda H. L., Über die *p*-Toluylpicolinsäure und ihre Oxydationsproducte 755

Georgievics G., v., Zur Kenntnis der gefärbten Rosanilinbase und ihrer Färbungen 301

— und *Springer L.*, Beiträge zur Kenntnis des Oxydationsprocesses 307

— Über die Azofarbstoffe aus β-Naphtol und den Monosulfosäuren des α-Naphthylamins. (I. Abhandlung.) (Mit 1 Textfigur) 612

— und *Springer L.*, Über das Verhalten der aus β-Naphtol und den Monosulfosäuren des α-Naphtylamins erzeugten Azofarbstoffe gegen Schafwolle. (II. Abhandlung) 626

Hackhofer Th., Über ein Aldol und Glycol aus Benzaldehyd und Propionaldehyd 1010

Halpern J. H., Über das Acetaldol 992

Herzig J. und *Aigner F.*, Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. (I. Abhandlung.) Zur Kenntnis der Monoalkyläther des Phloroglucins 327

Digitized by Google

Seite

Herzig J., *Pollak J.* und *Rohm K.*, Studien über die Halogenderivate der Phloroglucine. (II. Abhandlung.) Zur Kenntnis der Bromderivate der homologen Phloroglucine 370

— und *Theuer F.*, Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. II. Abhandlung: Zur Kenntnis der Äther des Monomethylphloroglucins 781

— und *Hauser M.*, Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. III. Abhandlung: Zur Kenntnis der Äther des Dimethylphloroglucins 795

— und *Kaserer H.*, Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. IV. Abhandlung: Über den Trimethyläther des Phloroglucins 804

Herzog O. und *Kruh O.*, Über einige Condensationsversuche von Isobutyraldehyd mit aromatischen *o*-Aldehyden 867

Jolles A., Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure, mit besonderer Berücksichtigung der Harnsäurebestimmung im Harne 204

— Über eine schnelle und exacte Methode zum Nachweis von Quecksilber im Harne 237

Kanfler F., Über den Einfluss der eintretenden Radicale auf die Tautomerie des Phloroglucins 767

Kirpal A., Über einige Derivate der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure 731

Kohn M., Über die Condensation des Isobutyraldehyds mit Propionaldehyd 947

Konya K., Über Derivate des 2-Methyl-1. 3, 4, 5-Phentetrols . . . 316

Kudernatsch R., Über Hexäthylidentetramin 5

Meyer H., Über Tetrabromphenolphtaleïn 149

— Zur Kenntnis der Aminosäuren 685

— Über stickstoffhaltige Derivate des Cantharidins. (III. Mittheilung über das Cantharidin.) (Mit 1 Textfigur) 739

Natterer K., Über Bronzen aus Ephesus 135

Platzensteiner R., Über die Condensation von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd 921

Pomeranz C., Über die Reactionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd 283

Přibram R., Über das Austrium. (Vorläufige Mittheilung) 16

Ripper M., Eine allgemein anwendbare maßanalytische Bestimmung der Aldehyde 844

Schmalzhofer F. X., Über die Condensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd 558

Skraup Zd. H., *Copony H.* und *Medanich G.*, Zur Constitution des β-Isocinchonins 390

— und *Zwerger R.*, Über α- und β-Isocinchonin 413

Digitized by Google

Seite

Skraup Zd. H., Zur Constitution der Chinaalkaloide. (VI. Mittheilung.) Die Überführung der Cincholoiponsäure in eine stickstoffreie Säure. (Mit 1 Textfigur) 651

Stuchlik L., Über Papaverinol. (Mit 1 Textfigur) 633

Ternájgó L., Über eine neue Darstellungsweise der γ-Pyridincarbonsäure und über einige Derivate derselben 355

Trener G. B., Über Einwirkung von Aldol und Crotonaldehyd auf Phenylhydrazin 883

Wegscheider R., Über die Umlagerung des Cinchonins. (Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung) 248

— Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. I. Abhandlung: Über die Veresterung der Nitroterephtalsäure I. (Mit 1 Textfigur) . . 506

— und *Bittner K.*, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. II. Abhandlung: Über die Veresterung der Brom- und der Oxyterephtalsäure 523

— und *Lipschitz A.*, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. III. Abhandlung: Über die Veresterung der 3- und 4-Nitrophtalsäure 586

Wessely L., Über ein Aldol aus Isobutyr- und Formaldehyd . . . 91

— Über die Einwirkung von Kali auf 2-Dimethyl-3-Oxypropionaldehyd. (Ein Analogon der Reaction von Cannizzaro in der aliphatischen Reihe) 999

Wisinger O., Über einige Derivate des Brenzcatechins 808

Wogrinz A., Über die Condensation von Isobutyraldehyd und Acetaldehyd 908

Zchenter J., Über das Verhalten des Uranylacetats und einiger seiner Doppelsalze zu Wasser 110

Zulkowski K., Über die Constitution des Andalusits und des Disthens 851

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

132

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIX. BAND. I. UND II. HEFT.

JAHRGANG 1900. — JÄNNER UND FEBRUAR.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 2 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1900.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 1. und 2. Heftes Jänner und Februar 1900 des CIX. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

I. Sitzung vom 4. Jänner 1900: Übersicht 3

Kudernatsch R., Über Hexäthylidentetramin 5
Přibram R., Über das Austrium. (Vorläufige Mittheilung) 16
Brunner K., Synthese von Indolinbasen 24
Cordier V., v., Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln. (Mit 2 Textfiguren 52

II. Sitzung vom 11. Jänner 1900: Übersicht 68

Cohn P., Über die Einwirkung von Menthol auf Acetessigester. (Vorläufige Mittheilung) 69

III. Sitzung vom 18. Jänner 1900: Übersicht 74

Franke A., Über die Einwirkung von Brom auf polymere Aldehyde. (I. Mittheilung) 76
— Über Propanal (2-Methyl-2-Brom) 81

IV. Sitzung vom 1. Februar 1900: Übersicht 89

Wessely L., Über ein Aldol aus Isobutyr- und Formaldehyd . . . 91
Zehenter J., Über das Verhalten des Uranylacetats und einiger seiner Doppelsalze zu Wasser 110

V. Sitzung vom 8. Februar 1900: Übersicht 131

VI. Sitzung vom 15. Februar 1900: Übersicht 133

Natterer K., Über Bronzen aus Ephesus 135

Preis des ganzen Heftes: 1 K 95 h = 1 Mk. 95 Pfg.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIX. BAND. I. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

SEP 5 1901

I. SITZUNG VOM 4. JÄNNER 1900.

Das w. M. Herr Director E. Weiss übersendet aus Benares eine Notiz über die Beobachtung des Sternschnuppenschwarms der Bieliden in Delhi.

Die Marine-Section des k. und k. Reichs-Kriegs-Ministeriums übersendet eine Arbeit über Kimmtiefenbeobachtungen zu Verudella, ausgeführt von Karl Koss, k. und k. Linienschiffslieutenant, und Emerich Graf Thun-Hohenstein, k. und k. Linienschiffsfähnrich.

Das w. M. Herr Prof. Guido Goldschmiedt übersendet eine von Herrn Prof. Dr. Karl Brunner in der k. k. allgemeinen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Prag ausgeführte Arbeit, betitelt: »Synthese von Indolinbasen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Zd. H. Skraup in Graz übersendet eine im chemischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Untersuchung von Dr. Richard Kudernatsch: »Über das Hexäthylidentetramin«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. A. Lieben übersendet eine Arbeit von Herrn Prof. Dr. Richard Přibram in Czernowitz, betitelt: »Über das Austrium«. (Vorläufige Mittheilung.)

Das w. M. Herr Director Prof. F. Brauer überreicht eine Abhandlung vom c. M. Herrn Director Th. Fuchs: »Über die Natur der Edestiden mit besonderer Rücksicht auf die Gattung *Helicoprion*«.

Herr Custos Dr. Ludwig v. Lorenz legt eine Abhandlung: »Über einige Reste ausgestorbener Primaten von Madagaskar« vor.

Digitized by Google

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Großherzogliche technische Hochschule in Karlsruhe, Festschrift zur Einweihung der Neubauten im Mai 1899.

Musée Bohême, Système silurien du centre de la Bohême par Joachim Barrande. Ière partie: Recherches paléontologiques. Vol. VII. Classe des Echinodermes. Famille des Crinoïdes. Texte, 40 planches et 33 figures dans le texte. Par le Prof. Dr. W. Waagen et le Dr. J. Jahn. Traduit par A. S. Oudin. Prag, 1899; 4°.

Vuković A., Erdbeben und Magnetnadel. Beobachtungen und Studien über den Zusammenhang zwischen den Erdbeben und den Ablenkungen der Magnetnadel. Wien, 1899; 8°.

Weinek L., Photographischer Mondatlas vornehmlich auf Grund von focalen Negativen der Lick-Sternwarte im Maßstabe eines Monddurchmessers von 10 Fuß. Heft VII. (Tafel 121—140 in Lichtdruck.) Prag, 1899; 4°.

Digitized by Google

Über Hexäthylidentetramin

von

Dr. **Richard Kudernatsch.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Jänner 1900.)

Bisher schien der Formaldehyd in seinem Verhalten gegen Ammoniak eine Ausnahmsstellung gegenüber den anderen Aldehyden einzunehmen, da von diesen noch keine Verbindung beschrieben wurde, welche dem Hexamethylentetramin entspräche. Es ist mir nun gelungen, aus Aldehydammoniak neben den von Schiff[1] beschriebenen amorphen Basen eine krystallisierte darzustellen, die sich nach ihrem Verhalten als ein Homologes des Hexamethylentetramins betrachten lässt. Für eine Entscheidung zwischen den zahlreich vorgeschlagenen Formeln[2] des letzteren gab meine Arbeit keinen sicheren Anhalt.

Darstellung des Hexäthylidentetramins.

Je 20 *g* Aldehydammoniak werden mit 100 cm^3 starken, wässerigen Ammoniaks (20percentig) in starkwandige Einschmelzröhren eingeschlossen und durch 3—4 Stunden auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigt sich in den Röhren kein Druck, die Flüssigkeit ist rothbraun gefärbt und hat zahlreiche ölige Tropfen ausgeschieden, welche allmählich zu Boden sinken. Diese bestehen aus den von Schiff[3] und Heintz und Wislicenus[4] beschriebenen Zersetzungsproducten

[1] Schiff, Ann., Suplement 6, 1 ff.

[2] Zusammengestellt von Cohn, Journal für prakt. Chemie, [2], 56, 345.

[3] Schiff, a. a. O.

[4] Heintz und Wislicenus, Journal für prakt. Chemie, 76, 116.

Digitized by Google

des Aldehydammoniaks, die auch von v. Babo[1] erhalten wurden. Zum Theile sind diese Körper in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst, deren Färbung sie bewirken.

Hat man die Lösung auf dem Wasserbade bis zu Syrupdicke eingedampft, so erstarrt das Ganze beim Erkalten zu einem Krystallkuchen, der durch Absaugen oder Abpressen möglichst von den Mutterlaugen befreit wird, die die oben erwähnten amorphen Basen und nur Spuren des neuen Körpers gelöst enthalten. Dieser wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Wasser in farblosen monoklinen Säulen oder Nadeln vom Schmelzpunkte 96° erhalten, welche 6 Molecüle Krystallwasser enthalten, das sie im Vacuum über Schwefelsäure leicht abgeben, wobei sie undurchsichtig werden. Sie sind sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in Chloroform und Benzol. Äther löst nur die wasserfreie Substanz.

Analyse und Moleculargewichtsbestimmung führen zu der hier angenommenen Formel $C_{12}H_{24}N_4$, der eines Hexäthylidentetramins. Es entsteht demnach das Äthylidendiamin und das Triäthylidendiamin, deren Bildung möglich wäre, nicht. Der neue Körper ist ein Homologes des Hexamethylentetramins, das Hexamethylhexamethylentetramin, und ist isomer mit dem Hexaäthylentetramin, dessen Beschreibung nach einer Angabe von Harries[2] in dem Nachlasse A. W. Hofmanns enthalten, bisher aber nicht veröffentlicht ist. Es ist mir deshalb unmöglich, Vergleiche zwischen den beiden Isomeren zu ziehen.

Zu den Analysen wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbrennungen mussten im geschlossenen Rohre gemacht werden, da die Substanz aus dem Schiffchen heraus sublimierte und bei der Zersetzung eine unverbrennliche Kohle zurückließ.

I. 0·1580 *g* Substanz gaben 0·3732 *g* CO_2 und 0·1656 *g* H_2O.
II. 0·1790 *g* gaben 0·4210 *g* CO_2 und 0·1780 *g* H_2O.
III. 0·0863 *g* lieferten bei 16° und 729 *mm* Druck 19·3 cm^3 Stickstoff, über Kalilauge gemessen.

[1] v. Babo, Journal für prakt. Chemie, 72, 88.
[2] Harries, Ann., 294, 350.

Digitized by Google

IV. 0·1495 *g* gaben bei 25° und 736 *mm* Druck 35·0 *cm*³ Stickstoff, ebenfalls über Kalilauge gemessen.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{12}H_{24}N_4$
	I	II	III	IV	
C	64·43	64·15	—	—	64·29
H	11·64	11·17	—	—	10·71
N	—	—	25·13	25·25	25·00

Moleculargewichtsbestimmung.

A. Gefriermethode. Wasser. $C = 19$.

Substanz	Lösungsmittel	Beobachtete Erniedrigung	Beobachtetes Moleculargewicht
0·0571 *g*	19·10 *g*	0·020°	284
0·1093 *g*	19·10 *g*	0·035°	311

Mittel 297. $C_{12}H_{24}N_4 = 224$, $C_{12}H_{24}N_4.6H_2O = 332$.

Zu dieser Bestimmung wurde lufttrockene Substanz verwendet, zur folgenden krystallwasserfreie.

B. Siedemethode. Äther. $C = 21·1$.

Substanz	Lösungsmittel	Erhöhung des Siedepunktes	Beobachtetes Moleculargewicht
0·2955 *g*	30·39 *g*	0·060°	338
0·6695 *g*	30·39 *g*	0·170°	267
1·0740 *g*	30·39 *g*	0·288°	249

Mittel aus den beiden letzten Bestimmungen 258; berechnet 224.

Krystallwasserbestimmung.

I. 1·6470 *g* verloren 0·5355 *g*.
II. 1·6000 *g* verloren 0·5240 *g*.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{24}N_4.6H_2O$
I	II	
32·52	32·75	32·53

Der Schmelzpunkt des wasserfreien Körpers wurde bei 102° gefunden. Er unterscheidet sich von dem krystallwasserhaltigen durch seine Löslichkeit in Äther. Beim Stehen der ätherischen Lösung an feuchter Luft fällt er unter Aufnahme

Digitized by Google

von Wasser wieder aus; desgleichen kann er der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit Wasser entzogen werden.

Der neue Körper ist beständig gegen Lauge und verdünnte Säuren, mit welchen man ihn unverändert kochen kann. In concentrierter Salzsäure löst er sich äußerst schwierig, in Schwefelsäure ziemlich leicht unter Aufbrausen, wobei Geruch nach Aldehyd auftritt. Ebenso leicht erfolgt die Spaltung unter Bildung von Aldehyd und Stickstoff durch heiße Permanganatlösung fast augenblicklich, in der Kälte dagegen sehr langsam. Die gleiche Zersetzung erleidet er durch salpetrige Säure in Gegenwart von Mineralsäuren oder in der Hitze. Gegen Reductionsmittel ist er beständig.

Im Vergleiche mit dem Hexamethylentetramin ist die Reactionsfähigkeit dieses Homologen ziemlich beschränkt. So gelang auf keine Weise die Sprengung der Kohlenstoff-Stickstoffbindungen durch Benzoylchlorid, die beim Hexamethylentetramin zu schön charakterisierten Verbindungen führt.[1] Löst man wasserfreie Base in Äther und fügt Benzoylchlorid hinzu, so fällt unter ziemlich beträchtlicher Erwärmung ein weißes Pulver aus, das durch Wasser und Alkohol unter Bildung von salzsaurem Hexäthylidentetramin zersetzt, von sonstigen Lösungsmitteln aber nicht aufgenommen wird. Unter dem Mikroskope zeigen sich Krystallfragmente. Der Körper beginnt bei 160° weiße Dämpfe auszustoßen und verkohlt über 200° vollständig. Er enthält Chlor und scheint ein Additionsproduct von Hexäthylidentetramin und drei Molecülen Benzoylchlorid zu sein, wie eine Analyse des Rohproductes andeutet; der Fehlbetrag bei der Chlor- und Kohlenstoffbestimmung lässt sich durch Aufnahme von Wasser erklären.

I. 0·2100 *g* Substanz gaben 0·1270 *g* AgCl.
II. 0·1676 *g* Substanz gaben 0·3343 *g* CO_2 und 0·1615 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{24}N_4.3C_6H_5COCl$
	I	II	
Cl	14·95	—	16·50
C	—	54·41	61·35
H	—	10·78	6·04

[1] Duden und Scharff, Ann., 288, 218.

Digitized by Google

Ebenso unerquickliche Ergebnisse hat die Einwirkung von Jodmethyl zur Folge. Bringt man die Base mit Methyljodid und Kaliumcarbonat unter Zusatz von wenig Wasser in ein Einschmelzrohr und erhitzt eine Stunde auf 100°, so ist fast alles Alkyljodid verschwunden und enthält das Rohr ein Haufwerk kleiner brauner Würfel. Beim Öffnen entweicht unter starkem Druck ein Gas, welches den bekannten Amingeruch zeigt. Die Krystalle konnten nicht aschenfrei erhalten werden, waren auch stets bräunlich gefärbt und rochen beim Erwärmen nach Amin. Eine Jodbestimmung ließ die Formel $C_{12}H_{24}N_4 . CH_3J$ als wahrscheinlich annehmen.

0·2514 *g* des Körpers, im Vacuum getrocknet, gaben 0·1800 *g* AgJ, entsprechend 38·69% J, anstatt 34·70% der Formel.

Die angenommene Formel konnte durch die Analyse der auf folgendem Wege aschenfrei gewonnenen Doppelverbindung bestätigt werden. Erwärmt man die Base in Chloroformlösung oder fest mit einem Überschusse von Jodmethyl wenige Minuten bis zum Sieden, so bildet sich ein gelblichweißer Körper, der sich im Lichte allmählich braun färbt. Er ist sehr leicht löslich in Wasser oder heißem Alkohol und krystallisiert aus ersterem in kurzen Säulen, aus letzterem in feinen Nadeln, welche stets bräunlich gefärbt sind und keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigen. Bei wiederholtem Umkrystallisieren schwankte derselbe, der zugleich Zersetzungsproduct ist, zwischen 215° und 230°.

I. 0·2220 *g* Substanz gaben 0·2826 *g* CO_2 und 0·1520 *g* H_2O.
II. 0·1530 *g* Substanz gaben 0·2275 *g* CO_2 und 0·1305 *g* H_2O.
III. 0·1925 *g* Substanz gaben 0·1176 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{12}H_{24}NO_1.JCH_3$
C	43·48	40·56	—	42·62
H	7·66	9·53	—	7·38
J	—	—	33·01	34·70

Das Material für II stammte von einer anderen Darstellung.

Bei diesem Körper scheint die Anwesenheit des Jod die Ursache der leichten Zersetzlichkeit zu sein, denn die Base

Digitized by Google

bildet mit Jodlösung einen gelben Niederschlag, welcher sich sehr rasch dunkel färbt und verschmiert. Es gelang nicht, eines wohl gekennzeichneten Körpers habhaft zu werden.

Leicht erhältlich ist dagegen ein Additionsproduct mit Brom. Bringt man unter eine Glocke die Base neben Brom, so kann man beobachten, wie die Bromdämpfe von derselben verschluckt werden. Sie färbt sich ziegelroth und bäckt zusammen. Frisch bereitet, entspricht der Bromgehalt einer Aufnahme von drei Molekülen Brom, von welchen eines beim Stehen an der Luft oder über Ätzkali leicht abgegeben wird.

I. 0·3755 *g* frisch dargestellten Körpers gaben 0·5876 *g* AgBr.
II. 0·2657 *g* frisch dargestellten Körpers gaben 0·4160 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{12}H_{24}N_3Br_6$
Br.....	66·60	66·63	68·18

1·3405 *g* Substanz verloren über Ätzkali bis zur Gewichtsconstanz 0·1330 *g* Br, entsprechend 9·92%. Für die Abgabe von Br_2 berechnen sich 22·72%, die Substanz hatte also, ehe sie zur Wägung kam, schon den größten Theil Brom verloren.

0·2320 *g* geben 0·3189 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{24}N_4Br_4$
Br.....	58·50	58·82

Beide Verbindungen, $C_{12}H_{24}N_5Br_6$ und $C_{12}H_{24}N_4Br_4$, lösen sich sehr leicht in Alkohol, schwerer in Wasser. Die wässerige Lösung riecht stark nach Brom und verschmiert sich beim Erwärmen, aus der alkoholischen scheidet sich nicht mehr der ursprüngliche Körper, sondern das bromwasserstoffsaure Salz der Base aus. $C_{12}H_{24}N_4Br_6$ zersetzt sich über 140°, ohne zu schmelzen, $C_{12}H_{24}N_4Br_4$ über 245°.

Salze des Hexäthylidentetramins.

Salzsaures Salz. Das salzsaure Hexäthylidentetramin erhält man leicht, wenn man die Base in Salzsäure löst und die Lösung zur Krystallisation eindampft, oder wenn man in

Digitized by Google

die alkoholische Lösung der Base Salzsäuregas einleitet, als weißen krystallinischen Niederschlag. In Wasser ist es äußerst leicht löslich und scheidet sich beim Abdunsten der heiß gesättigten Lösung in farblosen monoklinen Säulen, welche, auf über 250° erhitzt, sich zu zersetzen beginnen, ohne zu schmelzen. An der Luft zieht das Salz Feuchtigkeit an und ballt sich zusammen.

Zu den Analysen wurde das Salz bei 100° getrocknet. Die Chlorbestimmungen wurden durch Glühen der Substanz mit Kalk ausgeführt.

I. 0·1600 *g* gaben 0·2534 *g* CO_2 und 0·1217 *g* H_2O.
II. 0·2254 *g* lieferten 0·2806 *g* AgCl.
III. 0·3120 *g* lieferten 0·3928 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{24}N_4.3HCl$
	I	II	III	
C	43·20	—	—	43·18
H	8·51	—	—	8·09
Cl	—	30·71	31·13	31·39

Platinchloriddoppelverbindung. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes der Base wird mit einem Überschusse von Platinchlorid versetzt und über Kalk und Schwefelsäure abgedunstet. Das Doppelsalz krystallisiert in kurzen orangefarbenen Säulen, die, zerrieben, ein gelbes Pulver geben. Es löst sich nur in Wasser leicht, in Alkohol und Äther ist es unlöslich. Der Zersetzungspunkt liegt bei 200°.

I. 0·5603 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·1863 *g* Platin.
II. 0·0732 *g* Substanz, mit Kalk geglüht, gaben 0·1080 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $2[C_{12}H_{24}N_4.3HCl].3PtCl_4$
	I	II	
Pt	33·25	—	34·77
Cl	—	36·53	38·05

Bromwasserstoffsaures Salz. Dieses wird, wie oben erwähnt, als weißer krystallinischer Niederschlag erhalten,

Digitized by Google

wenn man das Bromadditionsproduct der Base mit absolutem Alkohol kocht. Dasselbe löst sich zuerst auf, bald darauf beginnt die Ausscheidung des Salzes, welches abgesaugt und aus Wasser, in dem es sich sehr leicht löst, umkrystallisiert wird. Der Alkohol hinterlässt beim Verdunsten geringe Mengen eines amorphen Körpers. Das gereinigte Salz bildet kurze farblose Säulen, welche bei 244° unter Zersetzung schmelzen. Es ist unlöslich in den organischen Lösungsmitteln. Zur Analyse wurde der Körper bei 100° getrocknet.

I. 0·2118 *g* Substanz gaben 0·2385 *g* CO_2 und 0·1420 *g* H_2O.[1]
II. 0·2170 *g* Substanz gaben 0·2422 *g* CO_2 und 0·1235 *g* H_2O.
III. 0·2043 *g* Substanz gaben bei 23·5° C. und 732 *mm* Druck 22·1 cm^3 Stickstoff, über Kalilauge gemessen.
IV. 0·2135 *g* lieferten 0·2577 *g* AgBr.
V. 0·2630 *g* lieferten 0·3159 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{12}H_{24}N_4.3HBr$
	I	II	III	IV	V	
C	30·74	30·45	—	—	—	30·83
H	[7·51][1]	6·37	—	—	—	5·78
N	—	—	11·76	—	—	11·99
Br	—	—	—	51·37	51·11	51·39

Einwirkung der salpetrigen Säure.

Wie schon oben bemerkt wurde, wird das Hexäthylidentetramin durch salpetrige Säure in der Hitze vollständig zerlegt; desgleichen bei Anwesenheit von Mineralsäuren, oder sogar bei langer Einwirkung der salpetrigen Säure in der Kälte. Es gelang jedoch, einen krystallisierten Körper unter folgenden Bedingungen zu erhalten:

Je 2 *g* der Base werden mit 4 *g* Natriumnitrit in 100 cm^3 Wasser gelöst, und die zur Zersetzung des Nitrits nothwendige Menge Essigsäure auf einmal zugesetzt. Nach wenigen Augenblicken ist die Lösung durch die Ausscheidung einer großen Menge weißer Kryställchen undurchsichtig geworden, und

[1] Bei dieser Bestimmung zeigten sich schon vor Beginn der Verbrennung der Substanz große Mengen Wasser im Rohre (Bajonettrohr).

Digitized by Google

wurden dieselben nunmehr rasch durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute an Rohproduct erreicht 60% des Gewichtes der angewendeten Base. Der ausgefallene Körper ist in den meisten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; er löst sich spurenweise in Essigäther, etwas leichter in Benzol, am leichtesten noch in Chloroform. Von diesem benöthigt er in der Siedehitze das Hundertvierzigfache des Gewichtes. Beim Erkalten scheidet sich mehr als die Hälfte des Gelösten in durchsichtigen, schwach gelb gefärbten Krystallkörnern aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmilzt der Körper unter Zersetzung bei 212°, nachdem er bei 170° angefangen hat, sich braun zu färben.

Aus der Analyse berechnet sich als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung des Körpers die Formel $C_{19}H_{35}N_{11}O_5$, die jedoch keine einfache Gleichung für seine Bildung aus $C_{12}H_{24}N_4$ und salpetriger Säure aufzustellen gestattet. Der Versuch, die Moleculargröße zu bestimmen, misslang, da der Körper sich anscheinend bei längerem Kochen in Chloroformlösung zersetzt. Die Lösung war nach Beendigung des Versuches stark gelb gefärbt.

I. 0·2555 *g* Substanz gaben 0·4310 *g* CO_2 und 0·1730 *g* H_2O.
II. 0·2450 *g* Substanz gaben 0·4125 *g* CO_2. (Die Wasserbestimmung gieng verloren.)
III. 0·2245 *g* lieferten 0·3790 *g* CO_2 und 0·1420 *g* H_2O.
IV. 0·1505 *g* lieferten bei 24·5° und 739·5 *mm* Druck 42·6 *cm*³ N.
V. 0·1590 *g* lieferten bei 16° und 740 *mm* Druck 43·6 *cm*³ N, in beiden Fällen über Kalilauge gemessen.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{19}H_{35}N_{11}O_5$
	I	II	III	IV	V	
C	46·01	45·93	46·04	—	—	45·87
H	7·58	—	7·03	—	—	7·04
N	—	—	—	30·94	31·33	30·99

Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.

Chloroform. $C = 36·6$.

Substanz	Lösungsmittel	Erhöhung	Beobachtetes Moleculargewicht
0·2290 *g*	99·80 *g*	0·055°	153
0·5315 *g*	99·80 *g*	0·103°	185

Das berechnete Moleculargewicht ist 497.

Digitized by Google

Der Körper gibt die Liebermann'sche Nitrosoreaction in folgender interessanter Weise. Erwärmt man ihn mit Phenol und concentrierter Schwefelsäure im Wasserbade, so erhält man eine klare rothviolette Lösung, welche auf Zusatz von Natronlauge die schön blaue Färbung, das Kennzeichen der Nitrosokörper, gibt. Nach wenigen Minuten Stehens ist nur mehr an der Oberfläche der Flüssigkeit eine schmale blaue Zone vorhanden, während die übrige Lösung orangeroth gefärbt ist. Schüttelt man nun tüchtig durch, so kehrt die blaue Farbe wieder, um nach einiger Zeit von neuem zu verschwinden. Dieses Spiel lässt sich oft wiederholen. Der Mangel an Substanz verhinderte eine eingehendere Untersuchung der Erscheinung. Vermuthlich wird der Farbstoff durch den freigewordenen Aldehyd reduciert und durch den Luftsauerstoff wieder rückgebildet.

Durch Säuren wird das Nitrosoproduct fast vollständig zerstört. Leitet man in eine eisgekühlte Chloroformlösung desselben trockenes Salzsäuregas, so tritt eine schwache Gasentwicklung ein, der dann eine Trübung folgt, bedingt durch Ausscheidung eines amorphen braunen Körpers. Die Zersetzung durch Schwefelsäure wurde quantitativ verfolgt, wobei das Gas zur Absorption von allenfalls gebildetem Stickstoffoxyd durch eine Eisenvitriollösung geleitet wurde. Diese blieb fast unverändert, demnach wird Stickoxyd nicht abgespalten.

0·1240 *g* Substanz gaben 28·5 cm^3 N bei 7° und 742·5 *mm* Druck über Kalilauge gemessen.

N = 27·34% gegenüber 30·99% Gesammtstickstoff.

Die Menge der verfügbaren Substanz reichte nicht aus, ein Reductionsproduct näher zu untersuchen, das bei Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf die Chloroformlösung des Körpers erhalten wurde. Leitet man in die Lösung nach dem Abfiltrieren von ausgeschiedenem Zinkacetat unter Eiskühlung Salzsäuregas, so fällt das salzsaure Salz der entstandenen Base als weißer krystallinischer Niederschlag aus, der mit Platinchlorid in wässeriger Lösung keine Fällung gibt und bei 250—260° verkohlt.

Von alkalischen Reductionsmitteln wird der Körper nicht angegriffen.

Digitized by Google

Das Hexäthylidentetramin unterscheidet sich vom Hexamethylentetramin dadurch, dass es Salze mit drei Molecülen Säure gibt, während von letzterem nur solche mit einem oder zwei[1] Molecülen Säure bekannt sind. Ferner unterscheiden sich die Halogenadditionsproducte durch ihre geringe Beständigkeit und den Mehrgehalt an Halogen. Vom Hexamethylenamin sind auch zwei Jodadditionsproducte dargestellt worden.[2] Die bemerkenswertesten Unterschiede bietet jedoch das Verhalten gegen Benzoylchlorid und gegen salpetrige Säure. Der neue Körper wird von ersterem gar nicht angegriffen, das Hexamethylentetramin bildet zwei verschiedene Derivate,[3] die durch mehr oder weniger tiefgehende Spaltung des Molecüles entstehen. Desgleichen liefert letzteres mit salpetriger Säure leicht zwei Körper,[4] der Abkömmling des Acetaldehyds nur schwierig einen, dessen Bildung unerklärlich ist. Im allgemeinen sind die Derivate des neuen Körpers leichter zersetzlich, er selbst beständiger als Hexamethylentetramin und dessen Abkömmlinge, indem er durch Säuren oder Alkalien nicht, dieses jedoch sehr leicht zersetzt wird. Nur gegen Permanganat erweist er sich unbeständig, ist auch nicht unzersetzt destillierbar.

Die Versuche sollen mit anderen Repräsentanten der Tetramine fortgesetzt werden.

[1] Moschatos und Tollens, Ann., 272, 273.
[2] Horton, Ber., 21, 1099 ff.
[3] Duden und Scharff, Ann., 288, 218.
[4] Grieß und Harrow, Ber., 21, 2737; Mayer, Ber., 21, 2883.

Digitized by Google

Über das Austrium

(vorläufige Mittheilung)

von

Richard Přibram.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Jänner 1900.)

Nach dem am 24. April 1886 erfolgten Tode E. Linnemanns wurde in seinem Nachlasse ein Manuscript mit dem Titel »Austrium, ein neues Element« vorgefunden, welches von F. Lippich in Prag der kaiserl. Akademie der Wissenschaften überreicht und dessen Inhalt in den Sitzungsberichten derselben, sowie in den Monatsheften publiciert wurde.[1]

Aus dieser Publication geht hervor, dass Linnemann gelegentlich einer Untersuchung über die qualitative Zusammensetzung des Orthits von Arendal die Gegenwart eines neuen Metalles, welches er »Austrium« nannte, festgestellt zu haben glaubte.

Für dasselbe gibt er als charakteristisch zwei violette Linien an, welche er im Funkenspectrum der Chloridlösung erhielt, und deren Wellenlängen er mittels eines kleinen Steinheil'schen Apparates bestimmte. Es ergaben sich folgende Werthe:

$$\lambda_\alpha = 4165 \quad \text{und} \quad \lambda_\beta = 4030,$$

welche Zahlen auf die ersten drei Stellen genau sein sollen.

[1] Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. Wien, XCVI, II, 662—669 und Monatshefte für Chemie, VII (1886), 121—123.

Digitized by Google

Lecoq de Boisbaudran hat später[1] die Vermuthung ausgesprochen, dass das von Linnemann als Austrium bezeichnete Element mit dem Gallium identisch sei und dies damit begründet, dass die beiden von Linnemann näherungsweise gemessenen Linien mit den von Lecoq de Boisbaudran für das Gallium bestimmten

$$\lambda_\alpha = 4017{\cdot}5 \quad \text{und} \quad \lambda_\beta = 4032$$

zusammenfallen.

Definitiv war die Frage damit allerdings nicht erledigt, und da ich vor einiger Zeit Veranlassung hatte, eine Partie Orthit zu verarbeiten, erschien es mir angezeigt, bei dieser Gelegenheit die Versuche Linnemanns zu wiederholen und festzustellen, ob und inwieweit etwa seine Annahme, es handle sich um ein neues Element, gerechtfertigt sei.

Zunächst hielt ich mich bezüglich der Abscheidung des fraglichen Elementes genau an das von Linnemann benützte Verfahren und gelangte dabei zu einer geringen Menge einer Substanz, welche bei der mit Hilfe eines Universalspectralapparates von Krüss vorgenommenen Untersuchung im Funkenspectrum zwei violette Linien ergab, deren Wellenlängen ziemlich mit den von Linnemann angegebenen übereinstimmten. Aus der Lösung dieser Substanz in Schwefelsäure konnte durch Kochen ein Sulfat gefällt werden, welches sich bei genauerer Prüfung als basisches Galliumsulfat erwies.

Eine eingehendere Untersuchung schien aber doch noch angezeigt und war namentlich deshalb geboten, weil nach Abscheidung des Galliumsulfates das Filtrat noch einen Rückstand ergab, dessen Verhalten die Gegenwart einer bisher unbekannten Substanz möglich erscheinen ließ. Selbstverständlich war es dabei von Interesse, die weiteren Studien mit demselben Material vorzunehmen, welches Linnemann bei seinen Versuchen gedient hatte, und es kam mir daher sehr zustatten, dass ich durch die Güte des Vorstandes des chemischen Laboratoriums der deutschen Universität in Prag, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, in den Besitz jenes Restes

[1] Compt. rend., *102*, 1436.

Digitized by Google

von Orthit von Arendal gelangte, der von den Linnemann-schen Untersuchungen noch im Prager Laboratorium zurückgeblieben war.

Allerdings waren das nur 6·5 *kg*, viel zu wenig, um an eine abschließende Untersuchung zu denken, aber ich entschloss mich doch, diese Partie gesondert zu verarbeiten, um zu sehen, ob auch in diesem Orthit die von mir neben dem Gallium vermuthete Substanz enthalten war. Die Erfahrungen, die ich inzwischen gesammelt hatte, bestimmten mich, das bisher befolgte Verfahren etwas abzuändern, und die Methode, welche schließlich zur Anwendung kam, möge hier kurz angedeutet werden.

Der Orthit wurde in feingemahlenem Zustande mit concentrierter Salzsäure aufgeschlossen, filtriert und ein Theil der vorhandenen Metalle zuerst aus saurer, dann aus neutraler Lösung in Form von Oxalaten gefällt. In dem Filtrat gab Ammoniak einen Niederschlag, welcher neben anderen Metallen Gallium enthielt. Dieser Niederschlag wurde nach dem entsprechenden Waschen in Salzsäure gelöst und die Lösung mit einem Überschuss von Kalilauge gefällt, wobei Eisen als Hydroxyd entfernt wurde. In der Lösung blieben Aluminium, Zink, Gallium und eventuell andere im Alkali lösliche Elemente. Durch Einleiten von CO_2 in diese Lösung entstand ein voluminöser weißer Niederschlag, der gesammelt und in Wasser suspendiert wurde. Durch Zusatz von Eisessig konnte der größte Theil des Aluminiums in Lösung gebracht werden; die nicht gelöste Partie sammelte man auf einem Filter, löste — nach dem Waschen — in Salzsäure auf, brachte diese Lösung zur Trockene und nahm den Rückstand in Wasser auf. Nach Zusatz von Natriumacetat wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Der erhaltene Sulfidniederschlag war gering; er wurde abfiltriert (1), das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht und neuerlich Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei eine reichliche Fällung entstand, in der noch Aluminium nachgewiesen werden konnte, das man durch Essigsäure zum größten Theil entfernte. Der ungelöst gebliebene Theil wurde mit Salzsäure abgeraucht, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Natriumsulfid gefällt (2).

Digitized by Google

In dem Filtrate von der Fällung mit Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung entstand durch Einleiten von CO_2 ein Niederschlag, welcher mit den mit 1 und 2 bezeichneten Fällungen vereinigt und in verdünnter Schwefelsäure gelöst wurde. Nach dem Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure wurden die Sulfate in einer größeren Menge Wasser aufgenommen und zum Sieden erhitzt, wobei sich Gallium als basisches Sulfat ausschied. Dieser Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und möge im Folgenden als Präparat I bezeichnet werden.

Die von demselben abfiltrierte Flüssigkeit gab mit Ammoniak eine Fällung (Präparat II). Nach dem Abfiltrieren dieser Ammoniakfällung wurde eine Lösung erhalten, die nach dem Abdampfen noch einen Rückstand hinterließ, den ich als Präparat III bezeichne. Leider waren die Mengen dieser Präparate nicht groß genug, um weitere, schärfere Trennungen vorzunehmen. Um jedoch zunächst eine Orientierung über die Zusammensetzung und namentlich darüber zu erhalten, ob in einem dieser Präparate außer den voraussichtlich noch vorhandenen geringen Mengen noch nicht scharf genug abgetrennter, bekannter Substanzen (Al, Ca, Fe etc.) und außer dem constatierten und von Linnemann als Austrium angesehenen Gallium, noch irgend welche bisher unbekannte Elemente vorhanden seien, strebte ich zunächst eine Durchsuchung mittels Spectroskops an, durch welche ein Fingerzeig für weitere Forschungen gegeben werden konnte.

Mit dem mir zu Gebote stehenden Krüss'schen Apparate war eine befriedigende Prüfung nicht zu erwarten. Infolge meiner Bitte hatte nun Herr Prof. Dr. Franz Exner in Wien die Güte, unter freundlicher Beihilfe des Herrn Dr. Haschek photographische Aufnahmen der Funkenspectra, welche die drei erwähnten Präparate gaben, mit Hilfe des von ihnen beschriebenen, großen Apparates[1] und unter Anwendung eines Rowland'schen Originalgitters herzustellen. Die Substanzen wurden zu diesem Behufe als Nitrate in Lösung gebracht.

---

[1] Sitzungsber. der. kaiserl. Akad. der Wissensch. Wien, mathem.-naturw. Cl., Bd. 104 u. ff.

Digitized by Google

Da Herrn Prof. Dr. Exner von seinen ausgedehnten schönen Untersuchungen über die Funkenspectra der Elemente[1] die Spectra sämmtlicher bekannter Elemente zur Verfügung stehen, so war eine directe Vergleichung möglich, und es ergab sich bei der Untersuchung Folgendes:

Präparat I enthielt, wie vorauszusehen, viel Gallium und auch Ca, wenig Fe und Ba.

Außerdem zeigten sich 12 Linien, die weder dem Ga, noch einem anderen der bisher bekannten Elemente angehören.

Präparat II enthielt Ba, Ca, wenig Ga, Mg, Fe, Spuren von Sr und Al.

Außerdem ergaben sich 28 unbekannte Linien im äußersten Ultraviolett, von denen 4 ziemlich kräftig, die übrigen schwach, aber scharf erschienen.

Präparat III enthielt Ca, Na und Ga, ferner wenig Al, Si, Mg, Fe, Spuren von Zn, und ergab außerdem 7 bisher unbekannte Linien.

Die vorstehenden Resultate beziehen sich jeweilig auf das ganze Ultraviolett, und es wurden von jedem Präparat fünf Platten aufgenommen.

Herr Prof. Dr. Exner hat auch die Güte gehabt, die Wellenlängen der beobachteten Linien zu bestimmen, und die Resultate dieser Messungen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Wie bereits bemerkt und aus den angeführten Beobachtungen ersichtlich, haften den drei Präparaten noch Verunreinigungen mit bereits bekannten Elementen an, von deren schärferer Abtrennung mit Rücksicht auf die geringen, vorläufig zu Gebote stehenden Mengen umso eher abgesehen werden konnte, als dieselben bei der spectroskopischen Untersuchung in keinerlei Weise störend wirkten.

Es muss nun bemerkt werden, dass die Linien, welche solchen Verunreinigungen angehören, in der nachstehenden Tabelle weggelassen sind, dass in dieselbe somit nur jene Linien aufgenommen wurden, welche die Gegenwart bisher unbekannter Stoffe anzeigen.

---

[1] l. c. Jahrg. 1895—1899.

Digitized by Google

Präparat I	Präparat II	Präparat III
—	2216·70	—
—	2245·65	—
—	2247·10	—
—	2304·32	—
—	2307·95	—
—	2311·69	—
—	2314·11	—
—	2315·04	—
2316·12	2316·12	—
—	—	—
2335·33	2335·34	—
—	2351·26	—
2363·93	2363·93	—
—	2370·08	—
2373·22	2373·18	—
2402·20	2402·18	—
—	2417·97	2417·97
2638·27	2638·27	—
2640·02	2639·97	—
—	2652·60	—
—	2672·69	—
2701·80	2701·75	—
—	—	2780·30
—	2840·77	—
2874·32		2874·32
2945·81		2945·81
—	3078·80	—
—	—	3168·0
—	3380·30	—
—	3504·95	—
—	—	3590·17
3703·0	3703·0	—
—	3706·5	—
—	3710·46	—
Gallium 4033·19	—	—
—	—	4051·18
4079·2	—	—
4085·46	—	—
Gallium 4172·25	—	—

Digitized by Google

Aus der vorstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass von den 28 Linien des Präparates II 9 auch im Präparat I und eine im Präparat III vorkommen, ferner zwei Linien dem Präparat I und III gemeinschaftlich sind, während, abgesehen von den 2 Ga-Linien

2 Linien des Präparates I,
18 » » » II und
4 » » » III

in keinem der beiden anderen Präparate beobachtet wurden.

Im Präparat I traten die für das Gallium charakteristischen beiden violetten Linien scharf hervor, und die Wellenlängen derselben

$$\lambda_\alpha = 4172 \cdot 25 \quad \text{und} \quad \lambda_\beta = 4033 \cdot 19$$

stimmen mit den von Linnemann für sein Austrium annähernd bestimmten Werthen

$$\lambda_\alpha = 4165 \quad \text{und} \quad \lambda_\beta = 4030$$

so gut überein, dass man wohl nicht im Zweifel sein kann, dass die von ihm als neues Element bezeichnete und Austrium genannte Substanz thatsächlich Gallium gewesen ist.

Aus den vorliegenden Untersuchungen kann man aber schließen, dass es gelingen dürfte, noch mindestens ein neues Element aus dem Orthit abzuscheiden, dessen Hauptmenge, vom Gallium bereits getrennt, sich in Präparat II findet, und es ist dabei nicht ausgeschlossen, dass das Auftreten besonderer Linien in I und III die Anwesenheit noch anderer Elemente andeutet.

Da Linnemann das Gallium als solches nicht erkannte und es deshalb unterließ, dasselbe abzuscheiden, da er sich ferner bei der spectroskopischen Untersuchung auf den direct sichtbaren Theil des Spectrums beschränkte, ist es erklärlich, dass er die Gegenwart der erwähnten neuen Elemente, die er möglicherweise bereits in Händen hatte, übersah.

Eine Namengebung scheint mir zwar noch verfrüht, allein da der Name Austrium nunmehr disponibel geworden, möchte ich denselben aus Pietät für Linnemann für den Fall reservieren, dass sich die von mir angedeuteten Voraussetzungen

Digitized by Google

im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen bestätigen sollten. Zunächst bin ich damit beschäftigt, größere Mengen von Orthit zu verarbeiten. Dies dürfte wohl längere Zeit in Anspruch nehmen, und der Zweck der vorliegenden Mittheilung ist nur, die Fachgenossen zu ersuchen, mir dieses Gebiet zur weiteren Durchforschung überlassen zu wollen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt in Prag für die freundliche Überlassung einer Partie Orthit und den Herren Prof. Dr. F. Exner und Dr. E. Haschek in Wien für die gütige Durchführung der spectroskopischen Untersuchung auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Digitized by Google

Synthese von Indolinbasen

von

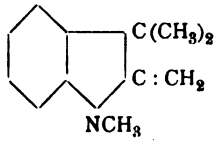
Karl Brunner.

Aus der k. k. allgemeinen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Prag (Deutsche Universität).

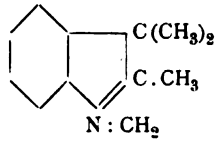
(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Jänner 1900.)

Infolge amtlicher Arbeiten bin ich erst jetzt in der Lage, die schon vor einem Jahre angekündigte[1] ausführliche Beschreibung einer Methylenindolinbase zu bringen.

Diese neue Base verdient schon deshalb Beachtung, weil sie ein Analogon der seit zehn Jahren bekannten, für den Chemiker interessanten E. Fischer'schen Base bildet, gewinnt aber dadurch noch mehr an Bedeutung, dass ihre glatte Synthese aus einem Ketohydrazon des Diphenylhydrazins bezüglich der Constitutionsformel der E. Fischer'schen Base eine vorher noch offene Frage entscheiden ließ. Für die Constitutionsformel der E. Fischer'schen Base blieb nämlich zufolge der von mir angeführten Synthese[2] derselben nur mehr die Wahl zwischen folgenden zwei Formeln:



I



II

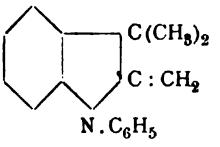
[1] K. Brunner, Über die E. Fischer'sche, aus Methylketol und Jodmethyl darstellbare Base (II. Mittheilung). Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXI, S. 1948, Anmerkung 2.

[2] K. Brunner, Über die E. Fischer'sche, aus Methylketol und Jodmethyl darstellbare Base. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXI (1898), S. 612. — In dem erst unlängst erschienenen Bande von Roscoe-

Digitized by Google

Die neue Base nun entsteht unter denselben Versuchsbedingungen aus dem Diphenylhydrazon des Isopropylmethylketons, unter denen sich die E. Fischer'sche aus dem Methylphenylhydrazon desselben Ketons bildet, sie lässt sich ferner durch die Einwirkung von Jodmethyl auf *Pr*-1-Phenyl-2,3-Dimethylindol gewinnen, d. i. nach demselben Vorgange, durch welchen die E. Fischer'sche Base aus *Pr*-1-Methyl-2,3-Dimethylindol erhalten wurde, sie zeigt endlich sowohl für sich, als auch in ihren Doppelsalzen ganz ähnliches Verhalten wie die E. Fischer'sche Base; es ist demnach für die neue Base eine analoge Constitution anzunehmen wie für die E. Fischer'sche.

Nun trägt aber die neue Base gemäß der Entstehung aus dem Diphenylhydrazin am Stickstoffatom eine Phenylgruppe also einen nur mit einer Affinität vom Stickstoffatom fassbaren Rest; sie kann demnach nicht analog der Formel II, sondern nur nach der Formel I, d. i. wie folgt



zusammengesetzt sein. Wegen der nothwendig analogen Zusammensetzung bleibt nun für die E. Fischer'sche Base nur mehr die Constitutionsformel I annehmbar.[1]

Wenn nun zwar der freien E. Fischer'schen Base die Constitutionsformel I zuerkannt werden muss, so ist noch nicht erwiesen, dass auch ihren Salzen die gleiche Constitution zukomme. Es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, dass diese Salze, ebenso wie die meiner Indoliumbase,[2] welche im freien Zustande, wie A. Piccinini[3] erkannte, zwar eine tertiäre Base

---

Schorlemmers ausführlichem Lehrbuch der Chemie, 7. Band, bearbeitet von J. W. Brühl, Hjelt und Aschan, S. 534, sind beide Formeln als nunmehr noch zulässig verzeichnet.

[1] G. Plancher drückt nun ebenfalls die Constitution der E. Fischerschen Base durch diese Formel aus und ertheilt auch den daraus und aus Indolen durch die Einwirkung von Jodalkylen darstellbaren homologen Basen die analoge Constitution. Gazz. chim. ital., 28, II, p. 333—403.

[2] Monatshefte für Chemie, Bd. 17, S. 253.

[3] Gazz. chim. ital., 27, V, p. 473.

Digitized by Google

ist, sich dennoch von einem Ammoniumoxydhydrat ableiten. Nach den klaren Darlegungen von A. Hantzsch über die Constitution der Salze[1] von Basen mit mehrfacher Bindung des Ammoniumstickstoffes und nach dessen unlängst in der 71. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in München ausgesprochenen Ansichten über Ammoniumhydrate mit weniger als vier einwertigen Kohlenstoffradicalen scheint auch in diesem Falle die Annahme einer labilen Ammoniumbase gerechtfertigt.

Die im folgenden erwähnten Beobachtungen bei der Titration der Jodidlösung mit Natronlauge, sowie bei der Behandlung desselben mit Silberoxyd und Silbercarbonat weisen zwar auf eine Ammoniumbase hin, deren Charakter jedoch mehr einer durch bloße Wasseranlagerung an eine tertiäre Base entstandenen Ammoniumbase entspricht, also einer wässerigen Ammoniaklösung gleicht.

Verhalten der wässerigen Lösung des Jodides.

0·3332 *g* fein zerriebenes Jodid vom Schmelzpunkte 253° C. wurde in 40 cm^3 Wasser von 15° C. gelöst. Die Lösung reagierte gegen Lackmuspapier vollkommen neutral, schon nach dem Hinzufügen von 0·5 cm^3 $^1/_{10}$-normaler wässeriger Natronlauge war mit rothem Lackmuspapier eine deutlich alkalische Reaction erkennbar. Der theoretischen Berechnung nach konnte freies Alkali erst nach Zugabe einer 10·07 cm^3 $^n/_{10}$-Lauge übersteigenden Menge auftreten. Thatsächlich war auch erst nach Hinzufließenlassen von 11·3 cm^3 $^n/_{10}$-Lauge auf Phenolphtaleïnpapier, das vorher unverändert blieb, eine eben erkennbare Rothfärbung eingetreten. Beim Zurücktitrieren mit $^n/_{10}$-Salzsäure trat nun erst nach der Zugabe von 11·4 cm^3 eine mit Lackmuspapier nachgewiesene saure Reaction ein.

0·1353 *g* desselben bei Zimmertemperatur in 30 cm^3 Wasser gelösten Jodides wurden mit 4 cm^3 $^n/_{10}$-wässeriger Natronlauge versetzt. Die Mischung reagierte nun, wiewohl der Berechnung nach erst nach Zugabe von 4·5 cm^3 obiger Lauge freies Alkali vorhanden sein konnte, gegen rothes Lackmuspapier stark alkalisch. Diese Reaction war auch noch nach dem Erwärmen, wodurch sich die Flüssigkeit stark röthlich trübte, ja selbst noch nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler erkennbar. Nach darauffolgendem zwölfstündigen Stehen im verschlossenen Gefäße erzeugte die nun durch die Veränderung, welche die Base an der Luft erleidet, schon stark roth gefärbte Flüssigkeit beim

[1] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXII (1896), S. 596.

Digitized by Google

Betupfen von rothem Lackmuspapier zwar einen blauvioletten Flecken, ließ jedoch an dem noch befeuchteten Umkreis desselben das rothe Lackmuspapier unverändert. Da derselbe blauviolette Flecken auch beim Betupfen von weißem Filtrierpapier in gleicher Weise bemerkbar war, hingegen ein darunter gelegtes Lackmuspapier allerdings befeuchtet, aber nicht gebläut wurde, und nachträglich schon der Zusatz von 1 cm^3 $^n/_{10}$-Salzsäure eine bleibend saure Reaction hervorrief, während doch gegen 4 cm^3 hiezu erforderlich sein sollten, so war die vorher alkalische Reaction der Flüssigkeit, wahrscheinlich nur durch die Bildung eines gegen Lackmus indifferenten Farbstoffes, verschwunden.

Dasselbe Resultat ergab ein zweiter Versuch, bei dem aber nach dem Zusatze der Lauge nicht gekocht wurde, sondern die Flüssigkeit im verschlossenen Kolben drei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen blieb.

Endlich wurde eine durch Eiswasser gekühlte, wässerige Lösung des Jodides mit frisch gefälltem, vollkommen ausgewaschenen Silberoxyd geschüttelt und nach einigen Minuten filtriert, wobei offenbar infolge einer Reduction das entstandene Jodsilber dunkelschwarz aussah. Das Filtrat nun färbte rothes Lackmuspapier sofort stark blau. Nach dem Verdunsten, wobei sich der charakteristische Geruch der Base bemerkbar machte, blieb ein geringer, nun neutral reagierender Rückstand, der von einer kleinen Menge unzerlegten Jodides herrührte.

Überdies wurde noch durch folgende Versuche festgestellt, dass sich das Jodid in ein wasserlösliches Carbonat umsetzen lässt, welches jedoch nicht in trockener Form erhalten werden konnte.

0·100 g Jodid wurden in 30 cm^3 Wasser gelöst und mit nur 2 cm^3 $^n/_{10}$-Natronlauge versetzt. Die hiedurch infolge der Ausscheidung der freien Base hervorgerufene starke Trübung verschwand beim Einleiten von Kohlendioxyd, das vorher mit Sodalösung gewaschen wurde, vollkommen; es entstand eine klare farblose Lösung, welche selbst nach tagelangem Stehen im verschlossenen Gefäße nicht die bei der freien Base unter diesen Verhältnissen eintretende Rothfärbung zeigte. Beim Erwärmen dieser Lösung trat starke Trübung ein und machte sich der Geruch der E. Fischer'schen Base bemerkbar.

Mit kohlensaurem Silber geschüttelt, gibt die wässerige Lösung des Jodides allerdings unter gleichzeitiger Reduction des Silbersalzes neben Jodsilber ein Carbonat der Fischer'schen Base. Das Filtrat nämlich gibt mit Silbernitrat oder Chlorbaryum, mit letzterem jedoch erst deutlich beim mäßigen Erwärmen, Niederschläge, die sich in Säuren unter Aufbrausen lösen. Nach dem Verdunsten dieser Lösung, welche mit Eisenchlorid und concentrierter Salzsäure reichlich Krystalle des für die Fischer'sche Base charakteristischen Doppelsalzes gab, blieb ein kaum sichtbarer Rückstand.

Trotz der neutralen Reaction der Jodidlösung, trotz der Entstehung eines zwar nur in Lösung beständigen Carbonates stimmen diese Verhältnisse nicht mit den für labile Ammonium-

Digitized by Google

basen mit doppelter Bindung zwischen dem Stickstoff- und Kohlenstoffatom von A. Hantzsch angegebenen Kriterien überein.[1]

Die in diesem Falle bemerkbare alkalische Reaction der Base verschwindet nicht durch den Übergang in eine Pseudoammoniumbase, sondern erst durch die Bildung eines sicher höher molecularen, in verdünnter Salzsäure schwer löslichen Farbstoffes, in den die Base im geschlossenen Gefäße sehr langsam, bei Luftzutritt aber rasch übergeht.

Außerdem muss noch das folgende, bei labilen Ammoniumbasen mit doppelter Stickstoff-Kohlenstoffbindung meines Wissens nicht beobachtete Verhalten hervorgehoben werden.

Die mit einer der Berechnung nach zum Auftreten von freiem Alkali noch nicht hinreichenden Laugemenge versetzte Jodidlösung verliert ihre alkalische Reaction allmählich vollständig durch Ausschütteln mit neutralem Äther; die ätherische Lösung hat aber hernach die Eigenschaft, feuchtes rothes Lackmuspapier zu bläuen, und zwar auch noch nach tagelangem Stehen und Entwässern mit Kaliumcarbonat.

Ja selbst die in verdünnter Wasserstoffatmosphäre bei 38 *mm* Druck destillierte Base, welche nach der Analyse sauerstoffrei ist, färbt, auf befeuchtetes Lackmuspapier gebracht oder als Dampf darauf einwirkend, dasselbe stark blau; hingegen bleibt trockenes rothes Lackmuspapier sowohl beim Darauftropfen der Base als auch im Dampf derselben vollständig unverändert.

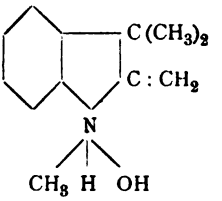
Es gleicht also in Bezug auf dieses Verhalten die Base dem Ammoniak, dem Pyridin und anderen bei Gegenwart von Wasser alkalisch reagierenden Stickstoffbasen und spricht

[1] Versuche zur Messung des zeitlichen Dissociationsrückganges durch die Bestimmung der Leitfähigkeit werde ich, sobald mir die erforderlichen Apparate zur Verfügung stehen, nachtragen, gleichzeitig werde ich Versuche anstellen, ob nicht der Übergang der quaternären in die ätherlösliche tertiäre Base durch die zeitliche Änderung des specifischen Gewichtes der Ätherlösung controliert werden kann.

Vorläufige, mit einem Verfahren, das der Soxhlet'schen Milchfettbestimmung nachgebildet ist, ausgeführte Versuche versprechen dadurch einen neuen experimentellen Beweis für den Übergang der quaternären Base in eine Pseudoammoniumbase erbringen zu können.

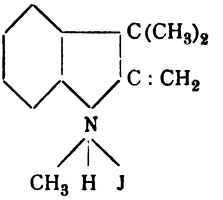
Digitized by Google

dasselbe auch hier nur zu Gunsten der Annahme, dass durch Wasseranlagerung ein Ammoniumhydroxyd entsteht, welchem im vorliegenden Falle die Formel



zukommen müsste, das dann theilweise elektrolytisch in $C_{12}H_{16}N$- und OH-Ionen gespalten wird.

Wenn aber auch die hier aufgestellte Formel dafür zu sprechen scheint, dass den Salzen der E. Fischer'schen Base, speciell dem jodwasserstoffsauren die Formel



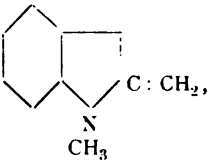
zukomme, so spricht dennoch außer der vollkommen neutralen Reaction der Jodidlösung eine Beobachtung entschieden gegen diese Formel, und zwar das auffällig verschiedene Verhalten der freien Base zu wässeriger Permanganatlösung, gegenüber dem Verhalten der schwefelsauren Lösung der Base zu demselben Reagens.

Versetzt man nämlich die in verdünnter Schwefelsäure erhaltene Auflösung der frisch destillirten E. Fischer'schen Base mit wenigen Tropfen einer gegen $^n/_{100}$-Oxalsäure gestellten Permanganatlösung, so hält sich die Permanganatfärbung einige Minuten lang; wird aber diese Mischung mit Sodalösung übersättigt, so verschwindet die Färbung sofort. Ebenso bewirkt die frisch destillierte, mit Wasser versetzte E. Fischer'sche Base die sofortige Entfärbung der Permanganatlösung.

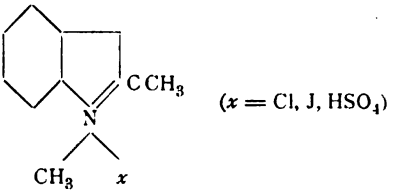
Ein so auffällig verschiedenes Verhalten gegenüber einem und demselben Oxydationsmittel deutet sicher darauf hin, dass die Base eine andere Constitution haben muss als ihr Salz.

Digitized by Google

Die sofortige Reduction der Permanganatlösung steht in Übereinstimmung mit der für die freie Base angenommenen Constitutionsformel

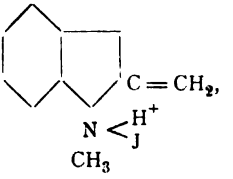


welche als Seitenkette eine Methylengruppe enthält, während die relative Beständigkeit der Salze gegen Permanganat für die Existenz eines Ammoniumsalzes von der Constitution



spricht.[1]

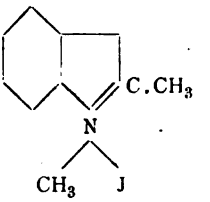
Die Constitutionsveränderung bei der Salzbildung wäre dadurch zu erklären, dass nach folgendem Schema zunächst sich das Jodhydrat der tertiären Base bildet:



welches unter Umlegung der doppelten Bindung und Abgabe des Wasserstoffatomes H^+ an die Methylengruppe in das Ammoniumjodid der Formel

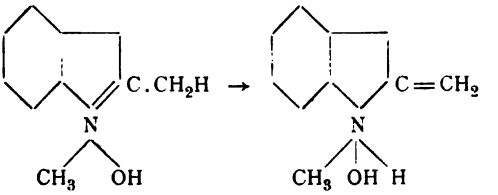
[1] Wie G. Plancher erwähnt, ist eine Base von der Constitution gegen Kaliumpermanganat beständig. Gazz. chim. ital., 28, I, 405 und II, 405.

Digitized by Google

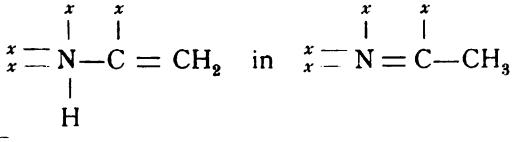


übergeht.[1]

Für die aus diesem Ammoniumsalz primär entstehende, jedoch nicht nachgewiesene, echte Ammoniumbase müsste nach folgendem Schema eine

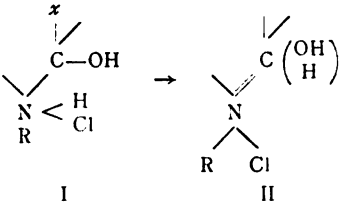


Umkehrung der bei der Salzbildung angenommenen Umlagerung erfolgen, d. h. es müsste das Wasserstoffatom unter gleichzeitigem Wechsel der doppelten Bindung vom Methyl wieder zum Stickstoff wandern. Die hiebei vorausgesetzte Wanderung des Wasserstoffatomes unter gleichzeitigem Wechsel der doppelten Bindung, wodurch das System



---

[1] Diese Auffassung fand nachträglich eine Bestätigung durch die von A. Hantzsch und M. Kalb in dem eben erschienenen 16. Hefte der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. 1899, S. 3111 gegebene Erklärung der Salzbildung von Pseudoammoniumbasen. Beide nehmen an, dass ein zu-



I II

nächst entstandenes Salz I, unter Wanderung des Wasserstoffatomes zur OH-Gruppe, demnach unter Abspaltung von Wasser, sich in ein Salz der Formel II umlagert.

Digitized by Google

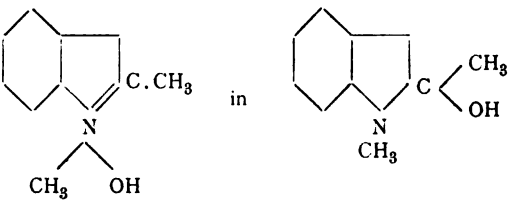
übergeht und bei Gegenwart von Alkali wieder die entgegengesetzte Umwandlung erleidet, lässt sich ebenso wahrscheinlich annehmen wie z. B. bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Methyl- und Allyljodid, wo statt des zu erwartenden Normalbutylens $CH_3—CH_2—CH = CH_2$ das Pseudobutylen $CH_3—CH = CH—CH_3$ entsteht, eine Wanderung des Wasserstoffatomes unter gleichzeitigem Wechsel der doppelten Bindung angenommen werden muss.[1]

Pr-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolin.

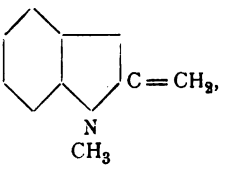
Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Indolinverbindung bildete das Isopropylmethylketondiphenylhydrazon. Da sich das Keton nur langsam mit dem Diphenylhydrazin verbindet, wurde die Lösung von 30 *g* Diphenylhydrazin in 20 *g* Isopropylmethylketon eine Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt und dann noch, um das dabei ausgeschiedene Wasser zu entfernen, mehrere Tage mit entwässertem Natriumsulfat unter öfterem Umschütteln, verschlossen stehen gelassen. Das vom Natriumsulfat getrennte

---

[1] Wollte man den Übergang der hypothetischen echten Ammoniumbase in die E. Fischer'sche etwa conform der Umwandlung der »echten« Ammoniumbase in die Pseudoammoniumbase nach A. Hantzsch erklären, wonach



übergeht, so müsste man annehmen, dass sich sofort unter Wasseraustritt, der aber doch sonst spontan nicht erfolgt, die Verbindung



bildet, welche bei Gegenwart von Wasser wie Ammoniak ein Ammoniumhydrat entstehen lässt

Digitized by Google

Product erwärmte ich zur Entfernung des überschüssigen Ketons und etwa noch vorhandenen Wassers in einem evacuierten Kolben durch Einstellen in ein kochendes Wasserbad. Das rückständige Product war schwach röthlich gefärbt, dickflüssig und reducierte Fehling'sche Lösung selbst beim Erwärmen nicht.

Zur Überführung des Hydrazons in die Indolinverbindung benützte ich das für die Synthese der E. Fischer'schen Base erprobte Verfahren der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung.[1]

Eine bessere Ausbeute erhielt ich durch Anwendung von nur 40—50procentiger Jodwasserstoffsäure und längeres Stehenlassen bei Zimmertemperatur.

Unter der Annahme, dass die Indolinbildung nach der Gleichung

$$C_{17}H_{20}N_2 + 2HJ = NH_4J + C_{17}H_{18}NJ$$

vor sich gehe, ließ ich auf 252 Theile Hydrazon 254 Theile Jodwasserstoff als verdünnte Jodwasserstoffsäure, deren Gehalt ich durch Titrieren feststellte, einwirken. Ich benützte so für 10 *g* Isopropylmethylketondiphenylhydrazon 21 *cm*³ Jodwasserstoffsäure, welche in 1 *cm*³ 0·48 *g* Jodwasserstoff enthielt, i. e. 10·08 *g* HJ. Die Jodwasserstoffsäure wurde vorher mit 20 *g* absolutem Alkohol vermischt und in Eiswasser gestellt. Beim Eintragen des Hydrazons schied sich alsbald eine reichliche Menge blassgelb gefärbter Krystallblättchen[2] ab, die nach

---

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Jahrg. XXXI (1898), S. 1948.

[2] Diese Krystallmasse hielt ich für ein Zwischenproduct, das zur Aufklärung der Indolinbildung und des Ammoniakaustrittes führen konnte. Ich habe daher, um diese Krystalle in größter Menge zu erhalten, die Temperatur der Mischung von Hydrazon und alkoholischer Jodwasserstoffsäure durch Kühlung mit Eiswasser unter 7° C. zu erhalten gesucht und die nach fünf Minuten langer Einwirkung abgeschiedenen Krystalle durch Absaugen getrennt und mit vorher abgekühltem Äther gewaschen. Die Menge der nachträglich im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle betrug bei Anwendung von 10 *g* Hydrazon 11½ *g*. Durch Auflösen in kaltem Alkohol und Fällen mit Äther wurden sie gereinigt. Die Krystalle stellen unter dem Mikroskope rechteckige Blättchen dar, sind blassgelb gefärbt und schmelzen bei 120—122° C. zu einer violetten Masse. Mit Wasser übergossen, scheiden sie farblose ölige Tröpfchen ab. Das nach dem Übersättigen mit Kalilauge in Äther aufgenommene Öl stimmte in seinem Verhalten mit dem zur Darstellung verwendeten Hydrazon

Digitized by Google

mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wieder in Lösung gieng. Diese Lösung ließ ich eine Woche bei Zimmertemperatur

---

überein. Die Krystalle bestehen demnach nur aus dem in Alkohol schwer löslichen Jodhydrat des Isopropylmethylketondiphenylhydrazons. Eine Bestimmung des Jodgehaltes dieser nur bei niederer Temperatur beständigen Krystalle stimmte annähernd mit dem für das Jodhydrat des Isopropylmethylketondiphenylhydrazons berechneten überein. 0·3195 *g* der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben 0·2028 *g* Jodsilber; sie enthalten demnach 34·3% Jod, während die Formel $C_{17}H_{20}N_2.HJ$ 33·4% Jod erfordert.

Sehr bemerkenswert ist der leichte Zerfall dieses Jodhydrates in das Jodid des Indolinderivates und Jodammonium einerseits und in Isopropylmethylketondiphenylhydrazon anderseits. Schon nach mehrwöchentlichem Aufbewahren des Salzes bei Zimmertemperatur lässt sich diese Spaltung nachweisen. Nach kurzem Kochen dieses Jodhydrates mit Alkohol, wobei sich die Lösung braun färbt, krystallisiert beim Erkalten das Jodid des Indolinderivates vom Schmelzpunkte 192° C. heraus. Ebenso vollzieht sich dieser Übergang beim Erwärmen der Krystalle mit Benzol. Er wurde, so gut es anging, quantitativ verfolgt. 3·1685 *g* Jodhydrat wurden mit 25 *g* Benzol übergossen und durch eine Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht. Die nach dem Erkalten von der nun dunkelviolett gefärbten Benzollösung getrennten, gleichfalls dunkelvioletten Krystalle wogen nach dem Abwaschen mit Äther und Trocknen im Vacuum 1·895 *g*; sie bestanden aus dem Jodid der neuen Indolinbase, wie der Schmelzpunkt (192°) des aus Alkohol umkrystallisierten Salzes bewies, und aus Jodammonium, das qualitativ nachgewiesen wurde. Wenn die Ammonabspaltung des Jodhydrates schon beim Kochen mit Benzol nach der Gleichung

$$2\,C_{17}H_{21}N_2J = NH_4J + C_{17}H_{18}NJ + C_{17}H_{20}N_2$$

vor sich geht, so musste an Jodammonium und Jodid der neuen Indolinbase die Menge von 2·0763 *g* entstehen, welche durch die vorgefundene, 1·895 *g*, nahezu erreicht wurde. In der von den Krystallen abgeflossenen Benzollösung musste freies Hydrazon vorhanden sein, thatsächlich fielen nach Zugabe von farbloser Jodwasserstoffsäure 0·9095 *g* (statt 1·584 *g*) Krystalle heraus, deren Aussehen und Schmelzpunkt (120—122°) das Vorliegen des Jodhydrates von Isopropylmethylketondiphenylhydrazon bewies.

Dass ferner dieses Jodhydrat des Isopropylmethylketondiphenylhydrazons unter den bei der Darstellung der Methylenindolinbase angegebenen Versuchsbedingungen die nach folgender Gleichung

$$C_{17}H_{21}N_2J + HJ = NH_4J + C_{17}H_{18}NJ$$

berechenbare Ammoniakmenge fast vollständig liefert, bewies ein Versuch, der auf folgende Art ausgeführt wurde.

1·4757 *g* krystallisiertes Jodhydrat wurden mit 20 cm^3 absolutem Alkohol und 0·8 cm^3 einer Jodwasserstoffsäure, welche durch Schütteln mit Quecksilber

Digitized by Google

im gut verschlossenen Gefäße stehen, goss sie dann von einer geringen Menge eines klebrigen Bodensatzes ab, vermischte sie mit dem gleichen Volum Äther und kühlte mit Eiswasser. Hiedurch schieden sich gelb gefärbte Krystalle des Jodides der neuen Indolinbase ab, die auf der Saugplatte gesammelt und mehrmals mit Äther gewaschen wurden. Die Menge der hiedurch gewonnenen Krystalle betrug 8·2 *g*, also 57% der nach obiger Gleichung berechneten Ausbeute. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Weingeist änderte sich ihr Schmelzpunkt auch bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr.

Dieses Jodid bildet blassgelbe Krystallnadeln, die unter dem Mikroskope als zugespitzte Prismen erscheinen; sie schmelzen bei 192° C. und zersetzen sich unter Gasentwicklung bei 195° C. Das Salz wird schon beim Lösen in kaltem Wasser zum Theil zerlegt. Die Lösung erscheint daher trübe und reagiert gegen Lackmuspapier schwach sauer. Die Zusammensetzung des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes entspricht der Formel $C_{17}H_{18}NJ$.[1]

Mit noch besserer Ausbeute gelingt die Überführung des Isopropylmethylketondiphenylhydrazons in ein Salz der obigen Indolinbase nach einem Verfahren, welches E. Täuber[2] zur Umlagerung von Parahydrazotoluol angewendet hat, auf das ich durch die Vermuthung geführt wurde, dass der Indolinbildung und Ammonabspaltung ein der Diphenylumlagerung ähnlicher Process vorausgehe.[3]

Gibt man nämlich zu (10 *g*) Hydrazon eine abgekühlte Lösung von (10 *g*) Zinnchlorür (Stannum chloratum fus.), 7·3 *g*

---

entfärbt worden war und nach der Titration in obiger Menge 0·55 *g* Jodwasserstoff enthielt, sieben Tage bei circa 15° C. im gut versshlossenen Gefäße im Dunkeln stehen gelassen. Die hernach schwach braun gefärbte Lösung gab nach Zusatz von Natronlauge und Schwefelkalium bei der Destillation eine schwach trübe Flüssigkeit, welche 35·1 cm^3 $^n/_{10}$-Salzsäure abgesättigt hatte, demnach, weil die mit den Wasserdämpfen in geringer Menge gleichfalls überdestillierte Indolinbase wässerige Salzsäure nicht neutralisierte, 0·0597 *g* Ammoniak enthielt. Diese Ammoniakmenge entspricht 90·4% der nach obiger Gleichung berechenbaren.

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Jahrg. XXXI (1898), S. 1948.

[2] Ebenda, Jahrg. XXV (1892), S. 1022.

[3] Ebenda, Jahrg. XXXI (1898), S. 1945 in der Anmerkung.

Digitized by Google

Salzsäure (specifisches Gewicht 1·19) und 30 *g* Weingeist von 96 Volumprocent und lässt die klare Mischung bei Zimmertemperatur verschlossen stehen, so finden sich nach einigen Tagen große gelbliche Krystalle eines Zinnchlorürdoppelsalzes vor, deren Menge nach dem Abwaschen mit kaltem Weingeist und nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure 13 bis 14 *g* beträgt. Es entspricht diese Menge bei der Annahme einer vollständigen Umwandlung in das Indolinderivat unter Zugrundelegung der später erwähnten Zusammensetzung dieses Doppelsalzes einer Ausbeute von 71—76% der berechneten.

Das Zinnchlorürdoppelsalz lässt sich aus heißem Weingeist umkrystallisieren und bildet dann blassgelbe glänzende Tafeln, die mit Wasser eine trübe Lösung geben. Das Salz schmilzt bei 121—122° C. ohne Gasentwicklung zu einer gelblichen zähen Flüssigkeit.

Beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure erlitt das lufttrockene Salz eine nur unbedeutende Gewichtsabnahme. Es ergab bei der Analyse:

I. 0·3119 *g* gaben durch Oxydation des mit Schwefelwasserstoff gefällten Zinnsulfürs 0·1028 *g* Zinnoxyd.

II. 0·4117 *g* Doppelsalz gaben nach der Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Beseitigung des Schwefelwasserstoffes mit Eisenoxydsulfat 0·3886 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{18}NCl+SnCl_2$
	I	II	
Sn	25·95	—	25·70
Cl	—	23·33	23·07

Base. Die aus dem Zinndoppelsalze oder dem Jodide durch Kalilauge (1:10) abgeschiedene Base bildet ölige Tröpfchen, die sich, wenn ein nicht allzu großer Überschuss von Kalilauge angewendet wurde, an der Luft bald dunkelroth färben.

Durch Aufnehmen in reinem Äther, Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumcarbonat, Einengen der filtrierten Lösung blieb ein gelbbraun gefärbter öliger Rückstand, der in einer Wasserstoffatmosphäre unter 52 *mm* Druck bei 208 bis

Digitized by Google

208½° C. (Thermometer ganz im Dampf) überdestillierte. Das Destillat ist ein farbloses Öl, das, in Röhrchen eingeschmolzen, auch nach mehrtägiger Abkühlung auf 0° nicht erstarrte. Bei Luftzutritt färbte sich das Destillat augenblicklich violett. Mit Wasser gekocht, verleiht die darin unlösliche Base den Wasserdämpfen einen schwachen Blumengeruch, nicht aber die bei der E. Fischer'schen Base beobachtete Eigenschaft, rothes Lackmuspapier zu bläuen.

Die Analyse führte zu Resultaten, welche mit dem für die Formel $C_{17}H_{17}N$ berechneten Procentgehalte in Übereinstimmung stehen.

I. 0·3176 *g* der destillierten farblosen[1] Base gaben 17·1 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 18° C. und 746 *mm* Barometerstand.

II. 0·2665 *g* destillierte Base gaben 0·8477 *g* Kohlendioxyd und 0·1751 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{17}N$
	I	II[2]	
C	—	86·75	86·81
H	—	7·30	7·23
N	6·1	—	5·96

Mit ätherischer Pikrinsäurelösung bildet die Base ein Pikrat, das sich als gelbes Öl abscheidet, nach einiger Zeit aber zu gelben zugespitzten Krystallblättchen erstarrt, die bei 111° C. ohne Gasentwicklung schmelzen. Mit alkoholischer Schwefelsäure scheidet sie nach Zusatz von Äther ein in büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisiertes Sulfat ab, das nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei 206° schmilzt und wenige Grade oberhalb sich unter Gasentwicklung zersetzt.

---

[1] Die Base konnte ich nur dadurch ungefärbt in die für die Analyse vorher gewogenen Glasröhrchen bringen, dass ich dieselben vor der Vacuumdestillation in die zur Aufnahme des Destillates bestimmte Vorlage brachte. Nach beendeter Destillation und Einströmenlassen von Luft füllten sich die Röhrchen.

[2] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, XXXI. Bd. (1898), S. 1949.

Digitized by Google

Wird die Base mit alkoholischer Zinnchlorür und wenig Salzsäure von 1·19 specifischem Gewicht versetzt, so scheidet sich allmählich, rasch auf Zusatz von Äther, das vorher erwähnte Zinnchlorürdoppelsalz vom Schmelzpunkte 121° C. ab.

In verdünnten Säuren löst sich die Base langsam. Die salzsaure Lösung gibt mit Ferrocyankalium einen weißen pulverigen Niederschlag; mit Quecksilberchlorid ein krystallinisches Doppelsalz, das nach dem Umkrystallisieren aus warmem Weingeist bei 189° C. zu einer violetten Masse schmilzt.

Eisenchloriddoppelsalz. Mit concentrierter Eisenchloridlösung gibt die salzsaure Lösung der Base einen gelben öligen Niederschlag, der sich nach Zusatz von concentrierter Salzsäure vermehrt und krystallinisch wird. Zur Analyse wurde dieser Niederschlag abgesaugt, mit wenig Salzsäure von 1·12 specifischem Gewicht gewaschen, nachträglich in wenig Wasser gelöst und wieder mit Salzsäure (von 1·19 specifischem Gewicht) abgeschieden. Der auf der Saugplatte gesammelte Niederschlag wurde im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet. Er stellt unter dem Mikroskope gelbe Säulchen dar; sie schmelzen ohne Gasentwicklung bei 162° C.

0·2949 *g* Doppelsalz, welches drei Tage hindurch im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet worden war, wobei eine sehr geringe aber doch stete Gewichtsabnahme erfolgte, gaben 0·0561 *g* Eisenoxyd.

In 100 Theilen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}NCl+FeCl_3$
Fe	13·31	12·91

Platinchloriddoppelsalz. Mit Platinchlorid gab die in verdünnter Salzsäure gelöste Base einen reichlichen, röthlichgelben Niederschlag, der, unter dem Mikroskope betrachtet, aus flachen Krystallnadeln bestand. Er wurde auf der Saugplatte gesammelt und aus warmem Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt wurde, umkrystallisiert. Das Doppelsalz schmilzt bei 198° C. und wird wenige Grade oberhalb dieser Temperatur unter Gasentwicklung zersetzt.

Digitized by Google

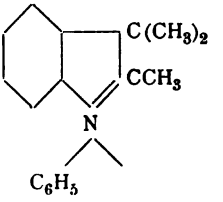
Beim Trocknen im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure erlitt das lufttrockene Salz keinen Gewichtsverlust. Es gab bei der Analyse:

0·3477 *g* Doppelsalz ließen nach dem Glühen 0·0764 *g* Platin zurück.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{17}H_{18}NCl)_2 + PtCl_4$
Pt	21·97	22·14

Bezüglich der Constitution der Salze dieser Base scheint es mit Rücksicht auf das Verhalten des jodwasserstoffsauren Salzes, welches mit Wasser auch bei einer Temperatur von nur 5° C. eine trübe und sauer reagierende Lösung gibt, also schon leicht hydrolytisch gespalten wird, nicht gerechtfertigt, dieselben analog den Salzen der Fischer'schen Base als Ammoniumsalze von der z. B. dem Jodid dann zugehörigen Constitution



aufzufassen.

Anderseits ist, mit Ausnahme der geringen Basicität dieser Phenylmethylenindolinbase, welche feuchtes rothes Lackmuspapier nicht mehr wie die E. Fischer'sche Base bläut, sondern dasselbe unter allen Umständen unverändert lässt, die Übereinstimmung zwischen den Salzen dieser beiden Basen, sowohl bezüglich ihrer Bildung, als auch ihrer Löslichkeit, wie endlich auch bezüglich der Löslichkeit der Doppelsalze eine so ausnahmslose, dass nur die Annahme einer gleichen Constitution diese Analogie erklären kann.

So z. B. entsteht, um nur die wichtigsten Punkte der Übereinstimmung der Salze dieser Phenylmethylenindolinbase mit den Salzen der E. Fischer'schen Base hervorzuheben, das von beiden Basen in Alkohol schwer lösliche Jodid durch die

Digitized by Google

gleiche Behandlung der entsprechenden Hydrazone mit alkoholischer Jodwasserstoffsäure und überdies noch durch die Einwirkung von Jodmethyl auf die um eine Methylgruppe ärmeren Indole;[1] ferner zeigen die Lösungen der beiden Basen in Salzsäure, gegen Eisenchloridlösung, gegen Zinnchlorür,[2] gegen Platinchlorid, gegen Quecksilberchlorid, wodurch schwer lösliche, krystallisierte Doppelsalze gefällt werden, eine auffällige Übereinstimmung.

Wie einerseits das Sulfat der E. Fischer'schen Base eine gegen $^n/_{100}$-Oxalsäure gestellte Permanganatlösung sehr langsam, die freie E. Fischer'sche Base diese Lösung sehr rasch reduciert, wird auch durch die schwefelsaure Lösung des *Pr*-1-Phenyl-3, 3-Dimethyl-(2)-Methylenindolins die durch 1 cm^3 obiger Permanganatlösung hervorgerufene Färbung selbst nach 15 Minuten noch nicht zerstört, während nach der Übersättigung mit Sodalösung die Permanganatfärbung sofort verschwindet.

Darnach bleibt nur die Annahme zulässig, dass die Salze des *Pr*-1-Phenyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolins ebenso constituiert sind wie die Salze der E. Fischer'schen Base, d. h. dass sie sich ebenso wie diese von einer quaternären Ammoniumbase ableiten. Es müssten dann aber auch Salze quaternärer Basen existieren, welche hydrolytisch gespalten werden und sauer reagieren. Dieser graduelle Unterschied der Basicität des *Pr*-1-Phenyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolins gegenüber der des *Pr*-1-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolins müsste dem Einflusse der Phenylgruppe zugeschrieben werden. Denn wenn es auch neutral reagierende, also sicher quaternäre Salze auch von solchen Basen gibt, welche am Stickstoffatom eine Phenylgruppe tragen, so sprechen diese Fälle noch nicht gegen obige Annahme, da bei diesen Salzen, wie z. B. bei dem Azoniumchlorid, welches A. Hantzsch und M. Kalb besprechen,[3] noch andere Umstände die Stärke der Basen, welche ja doch nur die Resultierende aller im Molecül der Verbindung basisch

[1] Vergl. S. 49.

[2] Das Zinnchlorürdoppelsalz der Fischer'schen Base bildet farblose lange Krystallnadeln, die bei 122° C. schmelzen.

[3] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXII (1899), S. 3128.

Digitized by Google

und antibasisch wirkenden Momente darstellt, erhöhen, beziehungsweise weniger vermindern.

Pr-1-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinol (2).

Analog der Bildung von 1, 3, 3-Trimethylindolinol aus Isobutylidenmethylphenylhydrazin liefert das Isobutylidendiphenylhydrazin eine neue Base, die ihrer Entstehung und Zusammensetzung nach als *Pr*-1-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinol(2) zu betrachten ist.

Zur Darstellung des hiebei verwendeten Isobutylidendiphenylhydrazins wurde frisch destillierter Isobutyraldehyd unter Kühlung in die doppelte Menge Diphenylhydrazin eingetragen. Die bald durch die erfolgte Wasserabspaltung trüb gewordene Lösung wurde über entwässertem Natriumsulfat mehrere Tage stehen gelassen, dann filtriert und durch Erwärmen im kochenden Wasserbad unter gleichzeitigem Evacuieren vom überschüssigen Aldehyd und etwa noch vorhandenen Wasser befreit.

Zur Überführung dieses Hydrazons in das Indolderivat erwies sich die Behandlung mit alkoholischem Chlorzink oder mit alkoholischer Jodwasserstoffsäure als unbrauchbar. Es erfolgte damit selbst schon bei Zimmertemperatur allerdings die Ammoniakabspaltung, aber es konnte nur ein harzartiges, in Säuren unlösliches Product isoliert werden.

Nur durch die Einwirkung von alkoholischer Zinnchlorürlösung und Salzsäure, wobei sich eine krystallisierte Zinnchlorürdoppelverbindung abschied, konnte ich zu einer krystallisierten Base gelangen. Aber auch hiedurch entstanden, wenn nicht folgende Versuchsbedingungen genau eingehalten und eine Temperaturerhöhung vermieden wurde, nur harzartige Producte.

In eine auf 5—7° abgekühlte Lösung von 15 *g* Zinnchlorür (Stannum chlor. fus.) in 30 *g* absolutem Alkohol und 10 cm^3 Salzsäure (1·19 specifisches Gewicht) wird die Lösung von 15 *g* Isobutylidendiphenylhydrazin in 15 *g* Äther allmählich eingetragen und die Mischung durch Eiswasser so gut gekühlt, dass die Temperatur derselben nicht über 10° C. steigt. Nach etwa 5 Minuten beginnt die Abscheidung von Krystallen. Nach

Digitized by Google

einstündigem Stehen, wobei die Temperatur der Mischung immer unterhalb 10° bleiben musste, wurden die Krystalle auf der Saugplatte gesammelt und mit vorher abgekühltem Äther (circa 30 *g*) gewaschen. Das nachträglich im Vacuum über Kalk getrocknete Doppelsalz hält sich im verschlossenen Gefäße tagelang bei Zimmertemperatur unverändert.

Die Menge des aus 15 *g* Isobutylidendiphenylhydrazin gewonnenen Doppelsalzes betrug durchschnittlich $15^1/_2$ *g*. Dieses Doppelsalz ist jedoch nicht einheitlich, es enthält neben Zinnchlorür und der neuen Indolinbase auch noch etwas Chlorammonium. Alle Versuche, dieses Doppelsalz durch Umkrystallisieren zu reinigen, blieben erfolglos. Durch Erwärmen mit Lösungsmitteln wird es nämlich verharzt, selbst durch Lösen in kaltem absoluten Alkohol wird es verändert, denn nach Zugabe von Äther fällt nicht mehr das ursprüngliche Doppelsalz, sondern scheidet sich allmählich eine geringe Menge eines krystallinischen Niederschlages ab, der nun nicht mehr ein Zinnoxydul-, sondern ein Zinnoxydsalz enthält.

Es wurde deshalb von der Analyse dieses Doppelsalzes abgesehen, und wurde dasselbe unmittelbar durch Digerieren mit überschüssiger Kalilauge (1:10) zerlegt. Die dadurch krystallinisch abgeschiedene Indolinbase wurde nach dem Erkalten auf dem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum über Kalk getrocknet. Die Menge der aus 15 *g* Isobutylidendiphenylhydrazin so erhaltenen Base betrug durchschnittlich 6 *g*. Sie wurde, um geringe Mengen eines zinnoxydhältigen Rückstandes zu beseitigen, in Äther gelöst und nach dem Verdunsten des Äthers aus wenig gelinde erwärmtem Benzol umkrystallisiert. Dabei schieden sich je nach der Concentration der Lösung farblose glänzende Prismen oder weiße Krystallkrusten aus. Die glänzenden Krystalle schmolzen zwischen 110—115° C., sie wurden beim Liegen an der Luft bald weiß und undurchsichtig, dabei erlitten sie einen Gewichtsverlust, der im Mittel von mehreren Bestimmungen 7·8% betrug; zugleich erhöhte sich der Schmelzpunkt der Substanz auf 125° C. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte eine durch Umkrystallisieren aus Petroleumäther, worin die Base nur wenig löslich ist, gewonnene Probe. Darnach scheinen die glänzenden

Digitized by Google

Krystalle, welche durch langsames Verdunstenlassen einer Benzollösung an der Luft in gut ausgebildeten, Rhomboëdern ähnlichen Formen von schwach amethystrother Farbe erhalten werden können, Krystallbenzol zu enthalten, das sie beim Liegen an der Luft oder im Vacuumexsiccator abgeben. Der oben angegebene Gewichtsverlust stimmt allerdings nur mit dem Gehalt von $^1/_4$ Molecül Benzol überein.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO+^1/_4C_6H_6$
Benzol....	7·81	7·54

Die im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz aufbewahrten Krystalle gaben bei der Analyse:

I. 0·2029 *g* Substanz gaben 0·5976 *g* Kohlendioxyd und 0·1315 *g* Wasser.
II. 0·2092 *g* derselben Substanz gaben 16·2 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 743 *mm* Barometerstand und 21° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{17}NO$
	I	II	
C.....	80·32	—	80·33
H.....	7·20	—	7·11
N.....	—	6·0	5·85

Die Bestimmung der Siedepunktserhöhung beim Lösen der Substanz in reinem Äther (Constante = 21·05) mittels des Beckmann'schen Apparates ergab als Moleculargewicht 268, das auf die einfache Formel $C_{16}H_{17}NO$ hinweist, für welche sich das Moleculargewicht 239 berechnen lässt.

Die Zusammensetzung der Base, sowie ihre Entstehung aus Isobutylidendiphenylhydrazin gestatten die Bezeichnung *Pr*-1*n*-Phenyl-3,3-Dimethylindolinol (2).

Die Base ist nur in concentrierten Säuren löslich; diese Lösungen werden beim Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung der Base getrübt, die sich allmählich in Form von concentrisch gruppierten Krystallnadeln absetzt.

Die kalt bereitete Lösung der Base in Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·124 gibt mit Ferrocyankalium, mit

Digitized by Google

Goldchlorid, mit Platinchlorid krystallinische Niederschläge, ebenso gibt sie mit Zinntetrachlorid ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches, gut krystallisiertes farbloses Doppelsalz, auch mit concentrierter Eisenchloridlösung fällt ein zunächst öliges, auf Zusatz von Salzsäure nach längerem Stehen krystallinisches Doppelsalz.

Mit Quecksilberchlorid gibt die salzsaure Lösung der Base ein schwer lösliches Doppelsalz, das unter dem Mikroskope Krystallprismen darstellt. Es schmilzt bei 124° C. unter Gasentwicklung und Rothfärbung. Diesem Quecksilberchloriddoppelsalze kommt nach dem vorgefundenen Gehalte an Quecksilber die Formel $C_{16}H_{16}NCl+HgCl_2$ zu.

0·2865 *g* des im Vacuum über Kalk getrockneten Doppelsalzes gaben 0·1267 *g* Schwefelquecksilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}NCl+HgCl_2$
Hg	38·12	37·89

Sehr empfindlich ist die Base in saurer Lösung gegen Oxydationsmittel. So wird eine Lösung der Base in Salzsäure oder in concentrierter Schwefelsäure schon durch den Einfluss der Luft allmählich blauviolett. Sofort tritt diese Färbung ein nach Zugabe von einigen Tropfen verdünnter Lösungen von Kaliumnitrit, von Kaliumbichromat, von Wasserstoffsuperoxyd, Chlorwasser; weniger schnell infolge der Zugabe eines Eisenoxydsalzes. Hingegen ruft eine Lösung von Kaliumnitrat die Blauviolettfärbung nicht hervor. Zum Nachweis von salpetriger Säure ist eine salzsaure Lösung dieser Base noch empfindlicher als Jodzinkstärke. Lösungen von Kaliumnitrit, die so stark verdünnt waren, dass sie, mit verdünnter Schwefelsäure und Jodzinkstärke versetzt, erst nach halbstündigem Stehen eine schwache Blaufärbung zeigten, riefen in der salzsauren Lösung der Base sofort die Blauviolettfärbung hervor. Desgleichen konnte in unreinen Brunnenwässern, die mit Jodzinkstärke und verdünnter Schwefelsäure erst allmählich die Blaufärbung zeigten, mit der salzsauren Lösung dieser Base, wenn das zu untersuchende Wasser zur Basenlösung gegeben

Digitized by Google

wurde, sofort eine blauviolette Färbung erkannt werden. Da anderseits Nitrate diese Färbung nicht hervorrufen und verdünnte Eisenoxydsalzlösungen erst nach langem, circa halbstündigem Stehen die blauviolette Färbung eben erst erkennen lassen, so ist die salzsaure Lösung dieser Base ein brauchbares Reagens, um salpetrige Säure in Brunnenwässern zu erkennen.

Während die Base, in saurer Lösung, durch Oxydationsmittel in diese, noch nicht näher untersuchte, mit blauvioletter Farbe in Wasser lösliche Verbindung übergeht, gibt sie bei der Oxydation in alkalischer Lösung ebenso wie das *Pr*-1-Methyl-3,3-Dimethylindolinol-(2) ein Indolinon.

Pr-1-Phenyl-3,3-Dimethylindolinon-(2).

Fast ganz vollständig vollzieht sich die Überführung des Indolinols in das Indolinon beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, so dass für diesen Process die folgende Gleichung aufgestellt werden kann:

$$C_{16}H_{17}NO + O = H_2O + C_{16}H_{15}NO.$$

Zur Ausführung dieser Oxydation wurden 5 *g* Indolinol in 50 cm^3 Alkohol (96 Volumprocent) gelöst und mit einer Lösung von 20 *g* Silbernitrat in 20 cm^3 Wasser und 80 cm^3 Alkohol unter Zusatz von überschüssigem Ammoniak zwölf Stunden hindurch am Rückflusskühler auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Dabei wurde durch wiederholte Zugabe von Ammoniak dafür gesorgt, dass die Mischung immer stark ammoniakalisch blieb. Der durch Eindampfen auf dem Wasserbade von Alkohol befreiten Mischung wurde das Indolinon durch Äther entzogen. Die ätherische, vom Silber abfiltrierte Lösung wurde, um etwa unoxydiertes Indolinol zu beseitigen, mit Salzsäure geschüttelt, mehrmals mit Wasser gewaschen und endlich mit entwässerter Pottasche getrocknet. Die ätherische Lösung ließ beim Verdunsten das Indolinon als braungelbes Öl zurück. Dieses wurde im Vacuum destilliert, wobei es unter 30 *mm* Druck vollständig bei 210—212° C. übergieng.

Das Destillat erstarrte nach wiederholtem Rühren mit einem Glasstabe fast vollständig zu einer krystallinischen

Digitized by Google

Masse. Diese lieferte nach dem Lösen in warmem Petroleumäther, vom Siedepunkte unter 60° C., beim Abkühlen dieser Lösung durch Eiswasser farblose Krystalldrusen, die unter dem Mikroskop aus dünnen Säulen zusammengesetzt erschienen. Die Krystalle änderten nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Petroleumäther ihren Schmelzpunkt nicht, er lag bei 72° C.

Die Elementaranalyse bestätigte die oben angegebene Zusammensetzung.

0·2325 *g* der krystallisierten Substanz gaben 0·6897 *g* Kohlendioxyd und 0·1385 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}NO$
C.....	80·90	81·01
H.....	6·62	6·33

Dieses Indolinon löst sich leicht in Alkohol sowie in Äther; in Petroleumäther ist es schwer, in Wasser nahezu unlöslich. Es besitzt nahezu keine basischen Eigenschaften mehr, so zum Beispiel löst es sich nur schwer selbst in concentrierter Salzsäure; diese stark saure Lösung gibt weder mit Platin- noch mit Goldchlorid Niederschläge. Ebenso konnte kein Quecksilberchloriddoppelsalz erhalten werden.

Die Lösung des Indolinons in concentrierter Schwefelsäure ist farblos und zeigt beim Verreiben mit einem Körnchen Kaliumbichromat die Farbenreaction der Indolinone, die aber in diesem Falle tiefblau, fast schwarz ist.

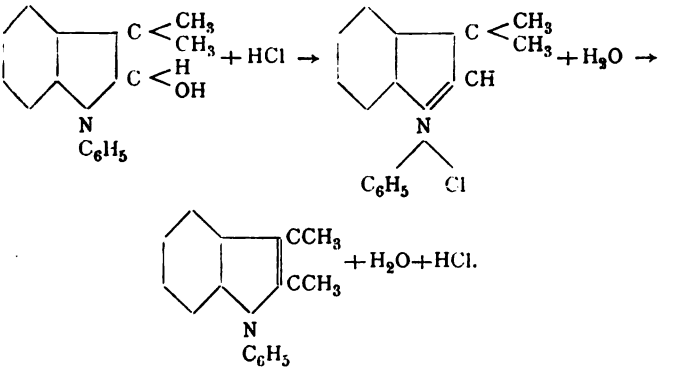
Pr-1-Phenyl-2,3-Dimethylindol.

Wird die Lösung von *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethylindolinol-(2) in Salzsäure (specifisches Gewicht 1·124) auch nur gelinde erwärmt, so trübt sich dieselbe infolge der Bildung eines Indolderivates, welches nach der Analyse die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molecül enthält als das Indolinol, aus dem es entstanden ist.

Dieser Vorgang, der sich beim einstündigen Kochen mit Salzsäure von 1·19 specifischem Gewicht unter vollkommener

Digitized by Google

Umwandlung in das Indolinderivat vollzieht, geht nach dem Schema vor sich:



Hiebei geht das nach A. v. Baeyer als *gem*-Dimethylverbindung[1] zu bezeichnende Indolinol nach Abspaltung der bei der Salzbildung aufgenommenen Elemente der Salzsäure unter Wanderung der Methylgruppe an eine benachbarte Stelle in ein Indol über. Diese Wanderung der Methylgruppe, welche ich schon bei den gleichfalls als *gem*-Dimethylverbindungen zu bezeichnenden Basen, nämlich beim trimolecularen *Pr*-3,3-Dimethylindolenin[2] und dem *Pr*-1-Methyl-3,3-Dimethylindolinol[3] nachgewiesen habe, steht nun, nachdem auch beim Isogeraniolen und Ionen eine Verwandlung der *gem*-Dimethylgruppen in zwei getrennte in Orthostellung befindliche Methyle durch A. v. Baeyer und V. Villiger[4] nachgewiesen wurde, nicht mehr allein da.

Zur Darstellung des Indolderivates wurde (5 *g*) fein zerriebenes *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethylindolinol-(2) zunächst in 40 cm^3 Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·19 in der Kälte gelöst und dann die Lösung nach Zugabe von Glasfäden, um

---

[1] A. v. Baeyer, Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXI (1898), S. 2098.

[2] Monatshefte für Chemie, Bd. 16, S. 849.

[3] Monatshefte für Chemie, Bd. 17, S. 265.

[4] A. v. Baeyer, Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXII (1899), S. 2499.

Digitized by Google

das sonst heftige Stoßen zu verringern, eine Stunde hindurch am Rückflusskühler gekocht. Dabei schied sich unter vorübergehender Rothfärbung ein gelbrothes Öl ab, das nach dem Verdünnen der Mischung mit Wasser in Äther aufgenommen wurde. Die nachträglich mit Natriumcarbonat durchgeschüttelte ätherische Lösung wurde mit entwässerter Pottasche getrocknet. Sie ließ nach dem Abdestillieren des Äthers und vollständigen Vertreiben desselben im Wassertrockenschrank ein fast geruchloses gelbes Öl zurück, das 4·5 *g* wog. Berücksichtigt man, dass 5 *g* des Indolinols, der theoretischen Berechnung nach, 4·62 *g* Indolinol bilden können, so entspricht obige Ausbeute, die auch bei einem zweiten Versuche erzielt wurde, 98 Procenten der theoretischen.

Zur vollständigen Reinigung wurde das Indol, welches bei gewöhnlichem Druck nicht ohne geringe Zersetzung bei circa 335—340° siedet, unter vermindertem Druck destilliert. Es gieng unter 60 *mm* Druck bei 228—230° nahezu vollständig über. Das Destillat konnte ich selbst nach dem Abkühlen auf —10° C. nicht zur Krystallisation bringen. Es bestand, wie die Elementaranalyse bewies, aus einer Verbindung von der Zusammensetzung des *Pr*-1-Phenyl-2, 3-Dimethylindols.

I. 0·2816 *g* Destillat gaben 0·8944 *g* Kohlendioxyd und 0·1699 *g* Wasser.
II. 0·3202 *g* Destillat gaben 18·4 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 738 *mm* Barometerstand und 20° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{15}N$
	I	II	
C	86·61	—	86·87
H	6·76	—	6·79
N	—	6·4	6·33

Diese bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige, schwach fluorescierende Substanz ist selbst in concentrierter Salzsäure nur wenig löslich. Sie bildet mit alkoholischer Pikrinsäurelösung eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche bald zu einem Krystallbrei von dünnen langen Säulen erstarrt. Dieses noch-

Digitized by Google

mals aus heißem Alkohol umkrystallisierte, braun gefärbte Pikrat schmilzt bei 131° C.

Durch die kaum mehr basischen Eigenschaften und durch das Verhalten zu Pikrinsäure ist diese Substanz als Indol charakterisiert.

Seiner Entstehung nach ist dieses Indol als *Pr*-1-Phenyl-2,3-Dimethylindol anzusehen, welches bisher noch nicht dargestellt worden ist. In Übereinstimmung mit der für dieses Indol angenommenen Constitution steht das Verhalten desselben zu Jodmethyl.

Wie nämlich Trimethylindol durch die Einwirkung von Jodmethyl in das Jodid der E. Fischer'schen Base übergeht, so gibt auch dieses Indol, wenn auch weniger leicht, nämlich erst nach sechsstündigem Erhitzen mit überschüssigem Jodmethyl im Rohre auf 130° C., das Jodid des *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolins.

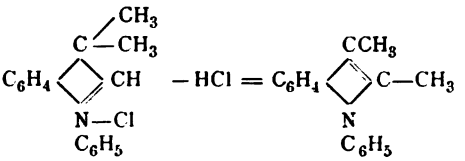
Nach dieser Behandlung des Indols mit Jodmethyl fanden sich nämlich neben einer roth gefärbten Flüssigkeit gelbe Krystalle vor, die nach dem Abwaschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol der Form nach vollständig, dem Schmelzpunkte nach annähernd mit dem Jodid des *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolins übereinstimmten.

Die aus dem Jodide durch Übersättigen mit Lauge und Aufnehmen mit Äther gewonnene Base färbte sich an der Luft nach dem Verdunsten des Äthers alsbald roth. Ihre salzsaure Lösung gab mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung, die nach Zugabe von concentrierter Salzsäure, beim Stehenlassen, krystallinisch wurde. Dieses Doppelsalz schmolz bei 156° C., ebenso wies der Schmelzpunkt des Quecksilberchloriddoppelsalzes, der bei 182°, statt bei 189° gefunden wurde, darauf hin, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Indol das Jodid des *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolins entstand.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf dieses Indol entspricht somit vollkommen der Bildung des Jodides der E. Fischer'schen Base aus dem Trimethylindol und dürfte nach folgendem Schema zu erklären sein, welches diesen Process als eine Umkehrung des Vorganges, durch den das Indol aus dem Indolinol entstanden ist, erscheinen lässt.

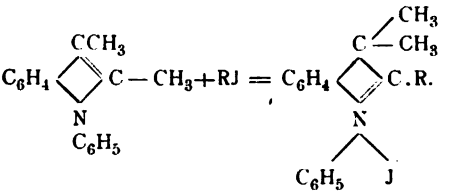
Digitized by Google

Wie nämlich nach I durch Abgabe von HCl die *gem*-Dimethylgruppe zerlegt wird,



...I

bildet sich dieselbe nach II unter Addition von Halogenalkyl RJ wieder zurück:[1]



...II

Die verhältnismäßig gute Ausbeute an Indolinderivaten, die bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf die Phenylhydrazone des Isobutyraldehydes und des Isopropylmethylketons erzielt wurde, sowie besonders der Umstand, dass aus dem Diphenylhydrazin des Isobutyraldehydes überhaupt nur unter Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure das entsprechende Indolinol erhalten werden konnte, gab mir die Hoffnung, dass die beim Phenyl- und Methylphenylhydrazon des Acetaldehydes und Acetons vorher vergeblich versuchte

[1] Die Entscheidung, ob dieses Schema II thatsächlich dem Vorgange entspricht, wäre der experimentellen Prüfung zugänglich. Es fällt jedoch diese Untersuchung in das Arbeitsgebiet des Herrn G. Plancher, aus dessen zahlreichen, über die Einwirkung von Alkyljodiden auf Indole erfolgten Publicationen schon allerdings mehrere Beobachtungen erwähnt werden mögen, welche mit meiner obigen Auffassung des Vorganges übereinstimmen.

So entsteht nach Plancher (Gaz. chim. ital., 28, II, p. 376) aus *Pr*-2-Äthyl-3-Methylindol durch die Einwirkung von Jodmethyl nicht *Pr*-1-Methyl-2-Äthyl-3,3-Dimethylindoliumjodid, sondern *Pr*-1-Methyl-2-Methyl-3,3-Methyläthylindoliumjodid, d. h. es wandert das vorher an der Stelle 2 befindliche Alkyl nach 3 und das einwirkende Alkyl nach 2, wie obiges Schema II erkennen lässt.

Ebenso gibt *Pr*-2-Phenylindol mit Jodmethyl nicht *Pr*-1-Methyl-2-Phenyl-3,3-Dimethylindoliumjodid, sondern *Pr*-1-Methyl-2-Methyl-3,3-Methylphenylindoliumjodid (Gaz. chim. ital., 28, II, 394).

Digitized by Google

Darstellung von Indolinbasen nun unter Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure gelingen werde.

Diesbezüglich angestellte Versuche ließen jedoch erkennen, dass auch dieses Reagens weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° C. die der Indolinbildung nothwendig vorhergehende Abspaltung von Ammoniak bewirkte. In den hiebei erhaltenen, meist gefärbten Producten konnten entweder nur die unveränderten Hydrazone oder deren Spaltungsproducte, Phenyl- und Methylphenylhydrazin aufgefunden werden.

Dieses negative Resultat beweist neuerdings,[1] dass die Methylgruppe den zum Ringschluss erforderlichen Austritt von Wasserstoff nur bei höherer Temperatur zulässt.

Es scheint, wie auch schon G. Plancher[2] hervorhob, nur das in der Isopropylgruppe vorhandene, tertiär gebundene Wasserstoffatom bei diesen Versuchsbedingungen, welche noch nicht, wie die Chlorzinkschmelze, sofort zu Indolderivaten führen, den Ringschluss unter Abspaltung von Ammon zu gestatten.

Es steht diese Beobachtung auch in Übereinstimmung mit den Versuchen, welche Ad. Franke[3] über die Umlagerung des Isobutyraldazins und anderer Derivate des Azimethylens anstellte, wonach eben nur ersteres ein Pyrazolinderivat lieferte, während die anderen Derivate mehr oder weniger glatt in die Componenten gespalten wurden.

---

[1] Vergl. K. Brunner, Über Indolinone. (III. Abhandlung.) Monatshefte für Chemie, 1897, S. 527.

[2] G. Plancher, Gaz. chim. ital., 28, II, p. 418 u. f.

[3] Monatshefte für Chemie, 1899, Bd. 20, Heft IX angezeigt.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln

(I. Mittheilung)

von

Dr. **V. v. Cordier.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. December 1899.)

Die Arbeiten von J. Schramm über die Reactionsweise der Halogene mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Belichtung, sowie von E. Pringsheim »Über die chemische Wirkung des Lichtes auf Chlorknallgas« haben neuerdings dargethan, dass das Licht unter gewissen günstigen Bedingungen einen ganz erheblichen Einfluss auf die Bildung von Halogenverbindungen auszuüben vermag.

J. Schramm[1] bewies durch zahlreiche Versuche mit Benzolhomologen (Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, secundären, tertiären Butylbenzol u. a. m.) einerseits und mit Halogenen anderseits, dass der Ort, wo Substitution durch das Halogen eintritt, von der Temperatur und der Belichtung insoferne abhängt, als dasselbe in absoluter Dunkelheit und bei niederer Temperatur Wasserstoffatome des Benzolkernes, bei Belichtung und erhöhter Temperatur aber Wasserstoffatome der Seitenkette ersetzt.

Bei dem Studium der Einwirkung von Chlor auf Xylol, Mesytilen und Äthylbenzol fand er und K. Radziewanowsky[2]

[1] J. Schramm, Monatshefte für Chemie, IX, 842—854.

[2] J. Schramm und K. Radziewanowsky, Chemisches Centralblatt, 1898, I, 1019.

Digitized by Google

eine Abnahme der Lichtempfindlichkeit in dem Maße, wie die Anzahl der Seitenketten in *m*-Stellung zunimmt.

Im Verein mit J. Zakrzewsky[1] zeigte Schramm ferner, dass bei Toluol, Äthylbenzol und Metaxylol der Ersatz von Wasserstoffatomen durch Brom im gelben und grünen Licht viel leichter und rascher erfolgt als im blauen und violetten, dass also die Lichtqualität bei der Substitution eine Rolle spielt.

Bei seiner Untersuchung über das Verhalten des Chlorknallgases im Lichte hat E. Pringsheim[2] hauptsächlich Folgendes festgestellt:

1. Trockenes Chlorknallgas reagiert auf nicht zu intensive Belichtung fast gar nicht, nur bei starker Belichtung oder größerer Erwärmung explodiert es.

2. Die Bildung der Salzsäure erfolgt nicht direct, sondern es muss erst unter dem Einflusse des Lichtes ein Zwischenproduct, wahrscheinlich durch Zersetzung des Wasserdampfes, entstanden sein, welches dann die photochemische Induction hervorruft.

3. Die erste augenfällige Wirkung des Lichtes auf das lichtempfindliche Gasgemisch besteht in einer plötzlich eintretenden Volumvermehrung, die der Lichtintensität proportional ist.

Um nun zu sehen, inwieferne das Licht auch bei der Bildung von Chlorsilber aus Chlorgas und metallischem Silber von Einfluss sein kann, habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, deren Resultate im folgenden mitgetheilt werden sollen.

Der Apparat, mit dem sämmtliche Versuche ausgeführt wurden, ist in Fig. 1 abgebildet. Die U-Röhre war durch gut eingeschliffene, Aufhängehäkchen (a und a_1) für das Silber (b und b_1) tragende Glasstoppeln (c und c_1) verschließbar und hatte ungefähr 75 cm^3 Rauminhalt. Das Chlorgas wurde durch eine mit einem Schwanzhahn versehene Röhre *(d)*, die in der Mitte der Krümmung seitlich angesetzt war, eingeleitet, theilte sich in zwei Ströme und trat dann oben, nachdem es in den

[1] J. Schramm und J. Zakrzewsky, Monatshefte für Chemie, VIII, 299—309.

[2] E. Pringsheim, Wiedemanns Annalen, Bd. 32 (1887), 384 ff.

Digitized by Google

beiden Schenkeln, von denen der eine dem Licht ausgesetzt, der andere verdunkelt war, das Silber berührt hatte, durch ein gemeinschaftliches Ableitungsrohr *(e)*, das auch einen Hahn trug, wieder aus. Es wurde bei der Anfertigung dieser U-Röhren dafür Sorge getragen, dass die Dimensionen der Zu-, respective Ableitungsröhren und der beiden U-Rohrhälften ziemlich dieselben waren, um eine möglichst gleiche Vertheilung des Chlorstromes zu erzielen.

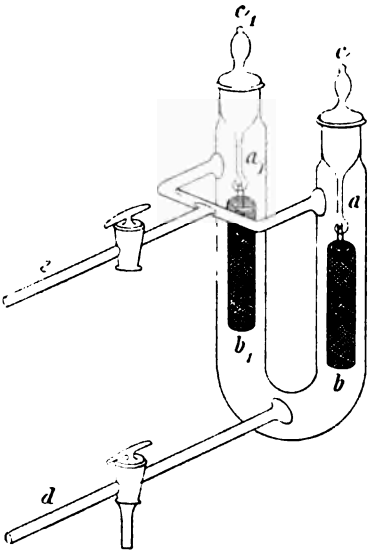


Fig. 1.

Ungefähr 30 orientierende Vorversuche, mit Argandbrenner, Auer- und Bogenlicht[1] als Lichtquellen, zeigten im wesentlichen Folgendes:

1. Getrocknetes Chlor aus Mangansuperoxyd und Salzsäure führt nach einstündiger Einwirkung auf Silberblättchen sowohl, wie auch auf Rollen aus Silberdrahtnetz keine wägbare Zunahme derselben, weder im Licht, noch im Dunkeln herbei.

2. Die Gewichtszunahmen der Spiralen sind bei Verwendung von feuchtem Chlorgas im Lichte größer als im Dunkeln.

3. Beim Wägen der Spiralen in atmosphärischer Luft treten Unregelmäßigkeiten auf, indem das Gewicht der Silbernetze nach längerem Liegen größer gefunden wird als gleich nach dem Versuche, was vermuthlich auf die Bildung von Oxychloriden zurückzuführen sein dürfte.

Infolge dieser Erfahrungen wurde die experimentelle Anordnung in der Form, wie sie zu diesen Vorversuchen gedient hatte, verlassen und der Apparat nunmehr folgendermaßen abgeändert:

---

[1] 7 Ampère-Lampe mit Handregulierung.

Digitized by Google

1. Wurde Chlor sauerstoffrei aus Kaliumbichromat und Salzsäure gewonnen, da das nach der früher erwähnten Methode hergestellte Gas möglicherweise flüchtige Schwefelverbindungen, Oxyde des Chlors und Sauerstoff enthalten könnte.[1] Das Chlorgas wurde dann ungetrocknet durch einen mit destilliertem Wasser gefüllten Geißler'schen Kaliapparat geleitet, um mitgerissene Salzsäuredämpfe zu entfernen. Durch ein T-Rohr mit ganz gleichen Armen gelangte dann das Chlor zum Silber.

2. Wurden statt einem U-Rohr deren zwei gleich große, statt zwei Spiralen, zwei Spiralenpaare verwendet und eines von diesen in einem innen schwarzen Holzkästchen vor Licht geschützt. Die Silberrollen, aus feinmaschigem Drahtnetz (chemisch reinen Silbers von Heräus) bestehend, hatten eine Länge von 4—5 *cm*, einen Durchmesser von 1 *cm*, $1^1/_2$ bis 2 Windungen und wogen im Mittel 1·5 *g*. Der Silberdraht selbst hatte eine Dicke von 0·15 *mm*. Die Anzahl der Maschen auf den Quadratcentimeter des Netzes betrug 360. Vor der Wägung wurden die U-Röhren mit Kohlensäure gefüllt.

3. Wie früher erwähnt wurde, muss der Zutritt des Luftsauerstoffs zu den einmal mit Chlorsilber überzogenen Spiralen vermieden werden. Deshalb wurde der Apparat so eingerichtet, dass die auf gewöhnliche Weise im Kipp'schen Apparat erzeugte, zur vollständigen Entfernung des Sauerstoffes über glühendes Kupfer geleitete und durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknete Kohlensäure direct nach dem Chlor zu den Spiralenpaaren gelangen konnte. Dies wurde durch ein System von Hähnen, welche in die für Kohlensäure und Chlor theilweise gemeinschaftliche Leitung eingeschaltet worden waren, erreicht.

4. Da auch noch Bedenken erhoben wurden, ob nicht das diffuse Tageslicht den molecularen Zustand des Chlorgases auf seinem Wege zum Silber in irgendeiner Weise verändert, wurden sowohl das Chlorentwicklungsgefäß, als auch die Zuleitungsröhren mit Stanniol umwickelt.

---

[1] A. Gautier und H. Hélier, Comptes-rendus, 1898, II, 1128 und 1267.

Digitized by Google

5. Ließ ich das aus den beiden U-Röhren kommende Chlor unter Wasser austreten, um durch Verschieben der Ableitungsröhren unter dem Flüssigkeitsniveau beiderseits den Druck und damit die Geschwindigkeit des Gasstromes gleich erhalten zu können.

6. Schließlich wurde zwischen die zu belichtende U-Röhre und die Lichtquelle ein Wärmeabsorptionsgefäß, gefüllt mit einer wässerigen Eisenvitriollösung (1 Grammolecül in 1000 cm^3 Wasser[1]) eingeschaltet. Die Absorptionsflüssigkeit musste mittelst eines Schlangenrohres gekühlt werden, da sie sonst infolge der großen Wärmeabsorptionsfähigkeit bei kräftigen Lichtquellen ins Sieden gerieth.

Die Verwendbarkeit dieses für Druck und Vacuum vollkommen dichten Apparates wurde dadurch constatiert, dass zunächst die Temperaturen sowohl in der im Dunkeln befindlichen, als auch in der belichteten U-Röhre gemessen wurden. Sie betrugen, als durch die leeren Röhren im Licht (Bogenlampe) und im Dunkeln eine halbe Stunde Chlor geleitet wurde, beiderseits constant 25° C., und als an die beiden Thermometer Silberspiralen gehängt worden waren, schwankten sie durch eine Stunde zwischen 29 und 31° C. in beiden Apparaten. Nach diesem Befunde konnte eine Differenz in den Zunahmen der verdunkelten und belichteten Spiralen absolut nicht die Folge eines Temperaturunterschiedes in den Röhren sein.

Weiters war noch zu bedenken, ob nicht der Apparat an und für sich schon dem einen Spiralenpaare mehr Chlor zuführt als dem anderen. Deshalb wurden gewogene Spiralen bei völliger Dunkelheit in den beiden U-Röhren dem Chlorstrom ausgesetzt und die Chloraufnahmen ermittelt, welche sich bei dreimaliger, je eine Stunde währender Einwirkung einstellten. Die Silbernetzrollen waren vorher mit Cyankaliumlösung, destilliertem Wasser, stark verdünnter Salpetersäure und wieder mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 105° C. getrocknet worden.[2]

---

[1] Zsigmondy, Wiedemanns Annalen, Bd. 49 (1896), 531 ff.

[2] Es ist dies die bei allen meinen Versuchen angewandte Reinigungsmethode.

Digitized by Google

	Zunahme bei	
	Spirale I	Spirale II
Nach der 1. Stunde	0·33%	0·29%
Nach der 2. Stunde	0·36	0·33
Nach der 3. Stunde	0·49	0·46

Da die Zunahmen nur unwesentlich voneinander abweichen, so kann der Apparat auch in dieser Richtung als verlässlich angesehen werden.

Versuche mit verschiedenen Lichtquellen.

Zunächst will ich die Art und Weise der Ausführung dieser Versuche kurz skizzieren: Die beiden U-Röhren wurden mit trockener Kohlensäure gefüllt und gewogen, dann die gereinigten Silberspiralen in dieselben eingehängt, wieder Kohlensäure eingeleitet und nochmals gewogen. Sobald die U-Röhren an den Apparat angeschlossen und das Chlorentwicklungsgefäß sowohl, wie auch die Zuleitungsröhren mit Chlor gefüllt waren, wurden die betreffenden Hähne im Dunkeln geöffnet und das Chlor im langsamen Strom über die Spiralen geleitet, nachdem die Lichtquelle — Bogenlampe, Auerbrenner oder Argandlampe — in einer bestimmten, dann aber stets eingehaltenen Entfernung gegen das eine Spiralenpaar in Thätigkeit gesetzt, das andere aber von jeder Belichtung sorgfältig abgeschlossen worden war. War die beliebig festgesetzte Zeitdauer der Einwirkung — gewöhnlich eine Stunde —, während welcher die belichteten Spiralen in gleichen Zwischenräumen gedreht wurden, verstrichen, so wurde das Chlor aus den U-Röhren wieder behufs Wägung durch trockene Kohlensäure verdrängt. Dieser Vorgang wurde mit denselben Spiralen, ohne sie vom Chlorsilber zu befreien, bis zu fünfmal wiederholt, erfuhr aber später einige kleine Änderungen, die gelegentlich erwähnt werden sollen. Die Versuche wurden in der Nische eines Arbeitsraumes ausgeführt, der durch schwarze Vorhänge so weit verdunkelt worden war, dass das dennoch eindringende Tageslicht zu den Manipulationen am Apparat kaum hinreichte und eine Beleuchtungsflamme zeitweilig für kurze Zeit angezündet werden musste.

Digitized by Google

Drei mit den früher genannten Lichtquellen von so verschiedener Intensität nach dieser Methode ausgeführte Versuchsreihen (I, II und III) ergaben folgende Resultate:

Versuchsreihe I. Lichtquelle Argandbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte		Im Dunkeln	
	a	*b*	*a*	*b*
Nach der 1. Stunde.....	0·25	0·24	0·16	0·15
Nach der 2. Stunde.....	0·56	0·51	0·39	0·41
Nach der 3. Stunde.....	0·66	0·71	0·44	0·48
Nach der 4. Stunde.....	0·68	0·74	0·44	0·50

Versuchsreihe II. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte		Im Dunkeln	
	a	*b*	*a*	*b*
Nach der 1. Stunde.....	0·35	—	0·13	—
Nach der 2. Stunde.....	0·47	—	0·25	—
Nach der 3. Stunde.....	0·51	—	0·28	—
Nach der 4. Stunde.....	0·56	0·53	0·30	0·25

Versuchsreihe III. Lichtquelle Bogenlampe.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte		Im Dunkeln	
	a	*b*	*a*	*b*
Nach der 1. Stunde.....	0·36	0·34	0·09	0·24
Nach der 2. Stunde.....	0·48	0·37	0·31	0·24
Nach der 3. Stunde.....	0·48	0·42	0·31	0·26
Nach der 4. Stunde.....	0·48	0·46	0·32	0·28

Wie ersichtlich, erfolgt thatsächlich im Licht eine größere Chloraufnahme wie im Dunkeln. Auffallend ist es aber, dass in diesem Falle der größten Lichtintensität die geringste Aufnahme von Chlor entspricht und umgekehrt. Die Erklärung dafür soll später gegeben werden.

Der Verlauf dieser Chloraufnahme ist in den meisten Fällen der, dass in der ersten Stunde die Einwirkung des Chlorgases, sowohl im Licht, als auch im Dunkeln am lebhaftesten erfolgt, in der zweiten und dritten Stunde mehr oder weniger

Digitized by Google

abnimmt, bis sie nach der vierten oder fünften Stunde nahezu ihr Ende erreicht hat. Hat das Chlor eine halbe oder ganze Stunde auf das Silbernetz eingewirkt, so ist gewöhnlich schon dem Aussehen nach ein Unterschied insoferne zu bemerken, als die belichtete Spirale eine graue Oberfläche zeigt, während die verdunkelte noch ihren metallischen Glanz oder höchstens einzelne graue Flecken aufweist. Nach der zweiten Stunde ist dieser Unterschied nicht mehr wahrzunehmen. Es wäre denkbar, dass die während dem Wägen unvermeidliche Belichtung der Spiralen mit diffusem Tageslicht daran die Schuld insoferne trägt, als feuchtes Chlorsilber, nach Beobachtungen von E. Sonstadt,[1] sich am Licht unter Abscheidung von Wasserstoffsuperoxyd und Silbersuboxyd zersetzt, welch letzteres dann gegen Chlor reactionsfähiger wäre. Ebenso könnte man vermuthen, dass das Tageslicht überhaupt irgend einen Einfluss auf den weiteren Gang der Chloraufnahme, namentlich bei der verdunkelten Spirale ausübt. Deshalb wurden bei der Versuchsreihe II *b* die Spiralen ohne Unterbrechung vier Stunden dem Chlorstrom ausgesetzt. Wie die angeführten Zahlen zeigen, ist die Differenz der Zunahmen in den beiden correspondierenden Versuchsreihen II *a* und II *b* eine ganz unwesentliche, und der Unterschied im Aussehen der beiden Spiralen, der nach diesem Dauerversuch nicht zu bemerken war, nur auf die im Lichte schon nach der ersten Stunde weiter vorgeschrittene Reaction zurückzuführen. Zu erwähnen ist, dass es für das Maximum der Chloraufnahme ganz irrelevant ist, ob ganz frische oder schon einmal verwendete und vom Chlorsilberüberzug befreite Spiralenpaare zum Versuche dienen. Allerdings ist bei gebrauchten Silbernetzen der Gang der Zunahmen nicht derselbe wie bei frischen, sondern erfolgt, vermuthlich wegen der corrodierten Oberfläche, meistentheils in rascherem Tempo. Ebenso gleichgiltig ist es, ob Spiralen, die einmal im Dunkeln dem Chlor ausgesetzt waren, bei einem späteren Versuche belichtet werden oder umgekehrt.

Um ferner die Beziehungen kennen zu lernen, die zwischen den Chloraufnahmen im Licht und den Lichtintensitäten

---

[1] E. Sonstadt, Proc. Chem. Soc., 1898/99; Nr. 198, 179—182.

Digitized by Google

bestehen, ließ ich auf Spiralenpaare, die nach der gewöhnlichen Reinigung vorsichtshalber noch ausgeglüht[1] worden waren, dieselbe Lichtquelle — Auerbrenner — zuerst in der bei den früheren Versuchen eingehaltenen Entfernung (Versuchsreihe IV) — ungefähr 30 *cm* — unter sonst gleichen Versuchsbedingungen einwirken, rückte aber dann, bei Wiederholung des Versuches, den Auerbrenner von den Spiralen auf den doppelten Abstand weg (Versuchsreihe V). Bei diesen Versuchen war im übrigen jedes andere Licht ausgeschlossen. Da mir aber der Chlorstrom aus Kaliumbichromat und Salzsäure

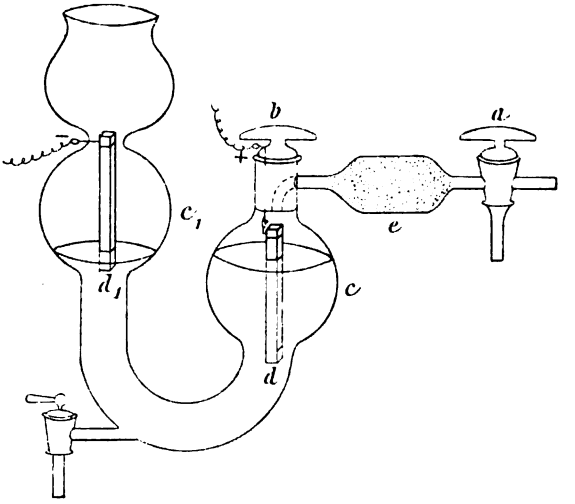


Fig. 2.

für diese feineren Versuche zu unregelmäßig erschien, erzeugte ich einen constanten, nicht intermittierenden Gasstrom durch Elektrolyse von Salzsäure in einem Apparate, der die in Fig. 2 abgebildete Form hatte. Sobald der Gasstrom durch Drehen des Hahnes *a* oder des durchbohrten Stoppels *b* unterbrochen wurde, drängte das noch entstehende Chlor die Salzsäure aus

[1] Bei Versuchsreihe IV und V wurden je zwei Spiralenpaare in einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre knapp vor dem Versuch, bei Versuchsreihe VI — VIII aber, um auch diese Bedingungen bei allen Spiralen gleich zu gestalten, sämmtliche für diese Versuche nöthigen Silbernetzrollen auf einmal in einem Muffelofen ausgeglüht.

Digitized by Google

der Kugel c nach c_1 zurück, wodurch der Contact mit den Elektroden und damit die Chlorentwicklung aufhörte; e ist Glaswolle zum Filtrieren des Gases. Als Stromquelle diente eine vierzellige Accumulatorenbatterie. Die Salzsäure hatte das specifische Gewicht 1·148 und konnte solange verwendet werden, bis dasselbe auf 1·100 herabgegangen[1] war, was durch Untersinken eines auf dieses specifische Gewicht geaichten Schwimmers ersichtlich wurde. Die Elektroden, d und d_1, bestanden aus Gaskohle, die mit Königswasser gewaschen, ausgeglüht und mit eingeschmolzenen Platiniridiumdrähten in den Apparat eingehängt waren. Hatte sich die Salzsäure mit Chlor gesättigt, so konnte der Apparat an die Zuleitungsröhren angeschlossen und der Versuch unter Beobachtung der früher erwähnten Vorsichtsmaßregeln begonnen werden. Ein solcher (Versuchsreihe IV) ergab folgendes Resultat:

Versuchsreihe IV. Lichtquelle Auerbrenner. Einfacher Abstand.
Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0·17	0·08
Nach der 2. Stunde.....	0·35	0·27
Nach der 3. Stunde.....	0·40	0·30

Bei der Versuchsreihe V wurden die beiden U-Röhren, nachdem sie leer und mit den Spiralen gewogen worden waren, evacuirt, damit dann das Chlor bei Beginn des Versuches die Spiralen auf ihrer ganzen Oberfläche so ziemlich gleichzeitig traf und nicht erst die Kohlensäure successive aus den U-Röhren verdrängen musste. Das Evacuieren der U-Röhren vor dem Zutritte des Chlors zu den Spiralen wurde dann bei allen folgenden Versuchen vorgenommen.

Versuchsreihe V. Lichtquelle Auerbrenner. Doppelter Abstand.
Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0·31	0·22
Nach der 2. Stunde.....	0·33	0·22
Nach der 3. Stunde.....	0·37	0·28

[1] Bunsen und Roscoë, Annalen der Phys. und Chem. (1857), 176, 43 ff.

Digitized by Google

Bei den folgenden, den eben angeführten ganz ähnlichen drei Versuchsreihen (VI bis VIII) rückte ich mit der Lichtquelle (Auerbrenner), nachdem die Chloreinwirkung in der einfachen und doppelten Entfernung wiederholt worden war, bis auf den dreifachen Abstand weg. Der einfache Abstand war von Haus aus etwas kleiner als der bei den Versuchsreihen IV und V.

Versuchsreihe VI. Lichtquelle Auerbrenner. Einfacher Abstand.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0·17	0·12
Nach der 2. Stunde.....	0·29	0·19
Nach der 3. Stunde.....	0·49	0·26

Versuchsreihe VII. Lichtquelle Auerbrenner. Doppelter Abstand.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0·16	0·06
Nach der 2. Stunde.....	0·26	0·18
Nach der 3. Stunde.....	0·29	0·22

Versuchsreihe VIII. Lichtquelle Auerbrenner. Dreifacher Abstand.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0·13	0·10
Nach der 2. Stunde.....	0·18	0·12
Nach der 3. Stunde.....	0·24	0·21

Die angeführten Zahlen, namentlich die der Versuchsreihen VI bis VIII, zeigen, dass die verminderte Lichtintensität den Grad der Chloraufnahme herabsetzt. Dies gilt aber nur, wenn die Lichtintensität innerhalb nicht allzu weiter Grenzen variiert wird, wie es etwa bei der Verwendung von Bogenlicht einerseits und Argandbrenner anderseits geschieht. Die auf den ersten Blick frappierende Thatsache, dass dem intensiven

Digitized by Google

Bogenlichte (Versuchsreihe III) eine kleinere Chloraufnahme entspricht als dem so viel schwächeren Licht einer Argandlampe (Versuchsreihe I), findet ihre einfache Erklärung in einer jüngst erschienenen Abhandlung von H. Scholl.[1]

In dieser Veröffentlichung wird nämlich gezeigt, »dass bei der Belichtung von Jodsilber kein chemischer Process, sondern eine mechanische Zertheilung der belichteten Schichte unter dem katalytischen Einflusse von Oxydationsmitteln, wie Sauerstoff und Jod, eintritt«. Ferner, »dass, sobald sich unter der Jodsilberschichte noch eine Silberunterlage befindet, diese letztere jodiert wird, und gleichzeitig von der äußeren Oberfläche nach unten fortschreitend eine Reduction des Jodsilbers zu Silber stattfindet, wobei auch Oxydationsmittel katalytisch mitwirken«.

Da bekanntermaßen die oxydirenden Eigenschaften der Halogene vom Jod über Brom zum Chlor stufenweise zunehmen, so ist von vorneherein nicht ausgeschlossen, dass auch das Chlor jene katalytische Wirkung auszuüben imstande ist. Vermag aber Chlor dasselbe, was Jod vermag, so dürfte bei dem intensiven Bogenlichte der Reductionsprocess gegenüber der Chloraufnahme überwiegen, während bei dem unvergleichlich schwächeren Lichte der Argandlampe das Gegentheil eintritt und auf diese Weise im ersten Falle (Bogenlampe) die geringere, im zweiten (Argandlampe) die größere Zunahme zu erklären sein.

Um zu erfahren, inwieweit unter den bei meinen Versuchen obwaltenden Bedingungen die von E. Sonstadt[2] nachgewiesene Zersetzung des Chlorsilbers durch einfache Belichtung bestätigt werden kann, ließ ich auf chlorierte Silberspiralen Auerlicht (Versuchsreihe IX) und Bogenlicht (Versuchsreihe X) einwirken und leitete gleichzeitig über diese, wie auch über chlorierte Silberspiralen, die im Dunkeln gehalten wurden, ein indifferentes Gas — Kohlendioxyd. Nach mehrstündiger Belichtung zeigten die Spiralen im Dunkeln keine, die anderen aber so ziemlich die gleiche Gewichtsabnahme.

---

[1] H. Scholl, Wiedemanns Annalen, 1899, LXVIII, 149 ff.

[2] E. Sonstadt, Proc. Chem. Soc. 1898 99; Nr. 198, 179—182.

Digitized by Google

Versuchsreihe IX. Lichtquelle Auerbrenner.

Abnahme der chlorierten Spiralen bei Belichtung in Procenten.

	a	*b*	*c*
Nach der 1. Stunde	0·06	0·03	0·11
Nach der 2. Stunde	0·06	0·09	0·15
Nach der 3. Stunde	0·06	0·09	—

Versuchsreihe X. Lichtquelle Bogenlampe.

Abnahme der chlorierten Spiralen bei Belichtung in Procenten.

	a	*b*	*c*
Nach der 1. Stunde	0·07	0·06	0·05
Nach der 2. Stunde	0·07	—	0·08

Von Interesse war ferner zu wissen, ob das Licht die größere Zunahme dadurch bewirkt, dass es das Chlor an und für sich reactionsfähiger macht, oder ob nothwendig auch die von Chlorgas umspülten Silberspiralen während der Reaction vom Lichte getroffen werden müssen. Zu diesem Zwecke wurde das in völligem Dunkel erzeugte und geleitete Chlor in einem Aste der Leitung, bevor es zu dem einen Spiralenpaar gelangt war, zuerst mit einem gewöhnlichen Schnittbrenner (Versuchsreihe XI), dann mit Bogenlicht (Versuchsreihe XII) beleuchtet. Beide Spiralenpaare befanden sich in Holzkästchen, vom Lichte sorgfältig abgeschlossen. Die übrigen Versuchsbedingungen blieben dieselben.

Versuchsreihe XI. Lichtquelle Schnittbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Bei belichtetem Chlorstrom	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde	0·12	0·13
Nach der 2. Stunde	0·19	0·21

Versuchsreihe XII. Lichtquelle Bogenlampe.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Bei belichtetem Chlorstrom				Im Dunkeln			
	a	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*	*c*	*d*
Nach der 1. Stunde	0·26	0·09	0·09	0·12	0·12	0·06	0·04	0·07
Nach der 2. Stunde	0·38	0·17	0·17	0·17	0·23	0·11	0·11	0·11
Nach der 3. Stunde	0·43	0·22	0·19	0·19	0·41	0·12	0·14	0·13
Nach der 4. Stunde	—	0·22	—	—	—	0·14	—	—

Digitized by Google

Wie die angeführten Zahlen zeigen, übt das Licht bei geringer Intensität (Schnittbrenner) keinen merklichen Einfluss auf die Reaction zwischen dem Gas und dem Silber aus. Anders verhält es sich aber bei Belichtung des Chlorstroms mit intensivem Lichte (Bogenlampe). In diesem Falle muss eine Zustandsänderung des Chlorgases selbst angenommen werden, die eine Steigerung der Chloraufnahme seitens des Silbers zur Folge hat.

Eine ähnliche, vielleicht sogar die gleiche Zustandsänderung des Chlors wird herbeigeführt, sobald man durch dasselbe, bevor es das in völligem Dunkel befindliche Silber trifft, den Funken eines kräftigen Inductoriums constant durchschlagen lässt. Bei diesen Versuchen bemerkte ich eine um das Doppelte gesteigerte Zunahme des einen Spiralenpaares gegenüber demjenigen, auf das der Chlorstrom im Dunkeln, so wie er von der Zersetzungszelle kam, eingewirkt hatte. Zum Versuch XIII *a* dienten schon einmal gebrauchte und dann gereinigte Silberspiralen, zum Versuch XIII *b* aber völlig neue, im Muffelofen ausgeglühte Silbernetze.

Versuchsreihe XIII.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Bei elektrisiertem Chlorstrom		Bei unverändertem Chlorstrom	
	a	*b*	*a*	*b*
Nach der 1. Stunde.....	0·17	0·16	0·08	0·08
Nach der 2. Stunde.....	0·24	0·28	0·11	0·11

Wie man sieht stimmen die gefundenen Werte für die Zunahme in den Versuchsreihen XII *b*, *c* und *d*, respective XIII *a* und *b* untereinander gut überein. Es sind aber auch die Zunahmen bei intensiver Belichtung des Chlorstroms für sich fast gleich denjenigen, die ich erhielt, als der Inductionsfunke durch das Chlor schlug. Aus diesen Thatsachen könnte möglicherweise der Schluss gezogen werden, dass der Einfluss des elektrischen Funkens und der des Bogenlichtes auf das Chlor ein und derselbe ist.

Digitized by Google

Es mag vorläufig dahingestellt bleiben, ob es sich hiebei um eine bloße Zustandsänderung, vielleicht um einen Zerfall in Ionen, handelt, oder ob etwa der durch die Gleichung:

$$Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$$

ausgedrückte Vorgang eine Rolle mitspielt. Die S. 186 erwähnten Beobachtungen über den Einfluss des Luftsauerstoffes auf die Gewichtsänderung der Spiralen sind der letzteren Auffassung günstig, desgleichen die früher citierten Resultate der Scholl-schen Untersuchungen.

Ähnliche Versuche, mit demselben Apparat und Kupferspiralen ausgeführt, zeigten, dass bei diesem Metall und meiner Versuchsanordnung nicht im Entferntesten eine solche Regelmäßigkeit in der Chloraufnahme wie bei den Silbernetzen zu erzielen ist. Deshalb und weil die Reactionsweise von Chlor und Silber noch ein weites Feld für die Untersuchung bietet, wurden die Versuche mit Kupfer eingestellt.

Die Resultate der vorstehenden Untersuchungen kurz zusammenfassend, ergibt sich Folgendes:

1. Über Schwefelsäure getrocknetes Chlor wirkt auf Silber sowohl im Licht, als auch im Dunkeln fast gar nicht ein, wie bekanntlich auch umgekehrt trockenes Chlorsilber im Lichte nicht zersetzt wird.

2. Bewirkt das Licht beim feuchten Chlor dem Silber gegenüber eine Steigerung der Reactionsfähigkeit, und zwar ist diese Steigerung abhängig von der Lichtintensität, die in nicht allzu weiten Grenzen variirt werden darf, da sonst der nebenher vorsich gehende Reductionsprocess überwiegt und die Steigerung beeinträchtigt.

3. Belichtung des chlorierten Silbers im indifferenten Gasstrome hat eine Gewichtsabnahme zur Folge, die durch die Annahme einer Zersetzung des Chlorsilbers erklärt werden kann.

4. Wird das Chlor für sich intensiv belichtet, bevor es mit dem Silber in Berührung kommt, so tritt ebenfalls eine Steigerung der Chloraufnahme ein.

5. In gleicher Weise begünstigt der durch das Chlor hindurchschlagende Inductionsfunke die Reaction.

Digitized by Google

6. Kupfer, mit Chlor auf ähnliche Art behandelt, liefert keine in einer gewissen Regelmäßigkeit stehenden Resultate.

Da die im Vorangegangenen besprochenen Versuche sich weder mit dem Einflusse der Lichtqualität auf die Chloraufnahme des metallischen Silbers, noch mit der Reactionsweise zwischen Brom und Metall beschäftigten, so sollen nun in dieser Hinsicht Versuche ausgeführt und auch noch die Wirkungsweise der Röntgenstrahlen studiert werden, und ich hoffe, in nächster Zeit darüber Näheres referieren zu können.

Digitized by Google

II. SITZUNG VOM 11. JÄNNER 1900.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. 20, Heft X (December 1899).

Herr Prof. Eduard Lippmann übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Herrn Dr. Paul Cohn, betitelt: »Über die Condensation von Menthol mit Acetessigester«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht eine Abhandlung von Herrn Prof. Dr. Gustav Jäger: »Über den Einfluss des Molecularvolumens auf die innere Reibung der Gase« (II. Mittheilung).

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens legt eine Arbeit von Herrn Dr. R. Daublebsky v. Sterneck vor, welche den Titel führt: »Zur additiven Zahlentheorie«.

Der Präsident, Herr Prof. E. Suess, legt eine Abhandlung von Herrn Dr. Albrecht v. Krafft in Calcutta vor, betitelt: »Über die geologischen Ergebnisse einer Reise durch das Chanat Bokhara«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Weiss J., Dr., Das 2000jährige Problem der Einschreibung des Siebeneckes oder der Siebentheilung des Kreises auf elementarem Wege gelöst. Mit 2 Figuren. Budapest, 1899. 8°.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Menthol auf Acetessigester

(vorläufige Mittheilung)

von

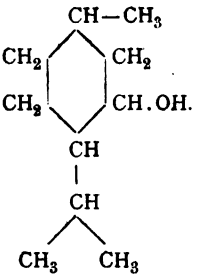
Dr. Paul Cohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jänner 1900.)

Das Menthol findet schon seit Jahren eine ausgedehnte und vielfache Verwendung in der Medicin.

Zahlreiche Untersuchungen[1] über sein Verhalten den gebräuchlichen Reactionsmitteln gegenüber, die Herstellung vieler Mentholderivate, lassen seine Constitutionsformel als die eines Hexahydrooxyparacymols[2] (Methyl-1-Isopropyl-4-Cyclohexanol-3) nahezu sicher erscheinen:



Durch die Anwesenheit der Hydroxylgruppe ist das Menthol nach den Untersuchungen von Menschutkin[3] als Alkohol,

---

[1] Nägeli, Berl. Ber., 16, 499; Brühl, Berl. Ber., 24, 3375; Beckmann, Ann., 250, 358 ff.; Kondakow, Berl. Ber., 28, 1619 ff.; Jünger und Klages, Berl. Ber., 29, 317; Oppenheim, Ann., 120, 351; Arth, Annales de chimie et de physique [6], 7, 483 u. Berl. Ber., 19, 436.

[2] Wagner, Berl. Ber., 27, 1638.

[3] Journal der russ. Chem. Gesellsch., 13, 569.

Digitized by Google

und zwar als ein secundärer charakterisiert. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, wie Acetessigester auf Menthol einwirkt. Eine Arbeit von Peters[1] »Über den Einfluss von Alkoholen auf die Carboxylalkylgruppen der Acetessigester« gab einen Anhaltspunkt für die Art der zu erwartenden Reaction. Wird Acetessigäthylester mit überschüssigen Alkoholen erhitzt, entstehen die den betreffenden Alkoholen entsprechenden Ester der Acetessigsäure unter gleichzeitigem Austritt von Äthylalkohol. Man konnte demnach Acetessigmenthylester als Reactionsproduct erwarten, was durch die nachfolgenden Versuche bestätigt erscheint.

Darstellung von Acetessigmenthylester.

$$CH_3-C(OH) = CH.COOM.^2$$

20 *g* Menthol wurden mit äquimolecularen Mengen Acetessigester in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler im Ölbade erhitzt. Und zwar fand ich durch mehrere Versuche es als zweckmäßig, die Temperatur durch nahezu 4 Stunden zwischen 140 und 150° constant zu erhalten. Die anfangs aus zwei Schichten bestehende Lösung färbt sich bis 140° gar nicht. Bei dieser Temperatur entweicht Äthylalkohol und die Flüssigkeit wird allmählich schwach braun gefärbt. Der entweichende Äthylalkohol wurde gewogen, und entspricht die gefundene Menge, abgesehen von kleinen Versuchsfehlern, der theoretisch berechneten.

Der Vacuumdestillation unterworfen, ergab das nach Menthol riechende Product folgende Fractionen:

I. Von 30—90° gieng bei 11 *mm* Luftdruck ein dünnflüssiges, zum Theil aus Alkohol und Acetessigester bestehendes Gemenge über;

II. von 90—130°, 11 *mm*, eine etwas dickere, aus Menthol und — wie sich später ergab — aus Dehydracetsäure — deren Bildung bei bloßer Destillation von Acetessigester bekannt ist — bestehende Flüssigkeit über.

---

[1] Ber., 20, 3323; Ann., 257, S. 258 u. 357 ff.

[2] M bedeutet den Menthylrest.

Digitized by Google

III. Zwischen 130—147°, bei 11 *mm*, erhielt ich die Hauptmenge als ein öliges, farbloses, schwach nach Menthol riechendes Product. Als Rückstand blieben wenige Tropfen eines dunkelbraunen harzigen Körpers.

Die ersten zwei Fractionen erstarren nach einigen Tagen und bilden ein Gemenge von Menthol, Acetessigester und Dehydracetsäure. Die dritte Fraction wurde zur Reinigung nochmals fractioniert und ergab ein bei 11 *mm* und 145° siedendes, farbloses, öliges Product, das in Eis sofort erstarrt. Der zu gut ausgebildeten Nadeln erstarrte Körper, Schmelzpunkt 30—32°, kann aus verdünntem Weingeist, in Eismischung zu silberglänzenden weißen Nadeln umkrystallisiert werden, die in Wasser nicht löslich sind, von Alkalien oder verdünnten Säuren in der Wärme leicht verseift werden. In Äther, Weingeist, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist er sehr leicht löslich. Nachdem durch die Verseifung der Körper als der Ester des Menthols und der Acetessigsäure erkannt und durch zweimalige Fractionierung ganz rein erhalten war, wurde er der Analyse unterworfen.

Dieselbe ergab:

0·2015 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·5160 *g* Kohlensäure und 0·1810 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{24}O_3$
H	9·98	10
C	69·84	70

Sein Verhalten gegen Alkalien, die aus der Analyse sich ergebende Summenformel zu $C_{14}H_{24}O_3$, lässt also folgende Deutung des Reactionsverlaufes zwischen Menthol und Acetessigester zu:

$$C_{10}H_{20}O + C_6H_{10}O_3 = C_2H_5.OH + C_{14}H_{24}O_3.$$

Optisches Verhalten.

Wie zu erwarten stand, konnte die Substanz vermöge der asymmetrischen Kohlenstoffatome optisch active Eigenschaften

Digitized by Google

besitzen. Herr Prof. J. Mauthner war so freundlich, das Drehungsvermögen des Esters zu bestimmen. Als Mittel aus mehreren Bestimmungen ergab sich die Ablenkung nach links zu —55·81° für Natriumlicht. Um das specifische Drehungsvermögen zu ermitteln, bestimmte ich zunächst das specifische Gewicht des Körpers. Die Substanz fand ich leichter als Wasser, und zwar von der Dichte 0·986 bei 15° C. bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

$$(\alpha)D = \frac{\alpha D}{d} = \frac{-55\cdot81^\circ}{0\cdot996} = 56\cdot60^\circ.$$

Hydrazid.

$$CH_3-C(=CH.COOM)-NH.NH.C_6H_5$$

Nach den schönen Untersuchungen von Nef[1] sollte Phenylhydrazin in bekannter Weise darauf einwirken. Thatsächlich erfolgt glatt die Bildung des erwarteten Hydrazids.

5 *g* des Esters wurden mit 2·5 *g* (1 Molecül) Phenylhydrazin in einem Kolben zum Schmelzen gebracht. Sobald die beiden Körper geschmolzen sind, entsteht unter Wärmeentwicklung eine weiße Trübung, die am Wasserbade verschwindet. Durch $1^1/_2$ Stunden rückfließend am Wasserbade erhitzt, scheiden sich aus der braunen Lösung Tröpfchen von Wasser aus. Nach dem Erkalten wurde die Consistenz der Flüssigkeit fester; im Schnee erstarrte sie zu einem gelblichen Krystallbrei. Mit wenig Weingeist digeriert, scheiden sich weiße schöne Kryställchen aus, die aus Weingeist umkrystallisiert wurden. Der Körper ist durch sehr großes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Nach mehreren Krystallisierungen erscheint er in wunderschönen rhombischen Krystallen, die einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigen.

Die Substanz schmilzt scharf zwischen 81 und 83°. Beim Stehen färbt sich der Körper bräunlich, indem deutlich Phenylhydrazingeruch auftritt. Trotzdem ist der Körper im Vacuum über Schwefelsäure ziemlich beständig. In Wasser unlöslich, in

[1] Ann. 266, 76.

Digitized by Google

Weingeist schwer, in Alkohol, Äther leicht löslich. Die Analyse ließ keinen Zweifel, dass der vorliegende Körper das Hydrazid des Esters ist.

0·1532 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·4070 *g* Kohlensäure und 0·1265 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2N_2$
H	9·17	9·09
C	72·46	72·72

Obwohl die erste Darstellungsweise gute Ausbeute lieferte, fand ich es doch zweckmäßiger, den Ester und das Phenylhydrazin, in Weingeist gelöst, am Wasserbade zu erhitzen. Nach dem Erkalten scheiden sich nach kurzem Stehen große Mengen ganz reinen Hydrazids aus. Das Verhalten des Acetessigmenthylesters gegen Hydroxylamin, Blausäure, nascierenden Wasserstoff und sonstige Reactionsmittel wird gegenwärtig von mir studiert und soll darüber, sowie über die Untersuchung der physiologischen Eigenschaften der Substanz in einer weiteren Arbeit noch ausführlich von mir berichtet werden.

Digitized by Google

III. SITZUNG VOM 18. JÄNNER 1900.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft übersendet die Kundmachung über die im Jahre 1900 stattfindende Verleihung der Stipendien und Pensionen der bezeichneten Stiftung.

Der Secretär, Herr Hofrath v. Lang, überreicht eine Arbeit von Herrn Prof. Dr. W. Müller-Erzbach in Bremen, betitelt. »Versuche über die Wirkungsart und die Wirkungsweite einer Molecularkraft«.

Das w. M. Herr Prof. G. Goldschmiedt übersendet eine von Herrn Dr. C. Pomeranz im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag begonnene, im II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien abgeschlossene Arbeit, betitelt: »Über die Reactionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd«.

Herr C. Tziolkovsky in Kaluga (Russland) übersendet eine gedruckte Beschreibung eines lenkbaren eisernen Luftballons.

Herr Ingenieur Otto v. Petényi in Budapest übersendet ein autographiertes Memorandum, betitelt: Projecte über I. die Jahreseintheilungsreform; II. die Decimaluhr; III. die einheitlichen Weltzeitzonen, welches derselbe dem im Jahre 1900 zu Paris abzuhaltenden internationalen Weltcongress vorzulegen beabsichtigt.

Herr Dr. Adolf Franke überreicht zwei im chemischen Laboratorium des Herrn Hofrathes Adolf Lieben ausgeführte Arbeiten:

Digitized by Google

I. »Über die Einwirkung von Brom auf Paraldehyde«.
II. »Über Propanal (2-Methyl-2-Brom)«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann legt eine im physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit vor, betitelt: »Über Radium- und Poloniumstrahlung«, von Dr. Stefan Meyer und Dr. Egon Ritter v. Schweidler.

Herr Dr. Fridolin Krasser überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Die von W. A. Obrutschew in China und Centralasien 1893—1894 gesammelten fossilen Pflanzen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Adamkiewicz A., Stehen alle Ganglienzellen mit den Blutgefäßen in directer Verbindung? (Separatabdruck aus »Neurologisches Centralblatt«, 1900, Nr. 1). 8°.

Ministerio della Pubblica Istruzione in Rom, Le opere di Galileo Galilei. Edizione nazionale sotto gli auspicii di Sua Maestà il Re d'Italia. Volume IX. Firenze, 1889. Groß 8°.

Fatio V., Dr., Faune des Vertébrés de la Suisse. Vol. II. Histoire naturelle des oiseaux. Ire partie. Genève et Bâle, 1899. 8°.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Brom auf polymere Aldehyde

(I. Mittheilung)

von

Dr. **Adolf Franke.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1900.)

Das Verhalten der polymeren (Para-) Aldehyde ist besonders dadurch gekennzeichnet, dass sie überaus leicht in die monomeren Aldehyde übergehen, so dass es meines Wissens überhaupt noch nicht gelungen ist, dieselben als solche zur Reaction zu bringen. Sie verhalten sich entweder inactiv, z. B. gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, oder aber geben, so bei der Einwirkung von Halogenen, Phosphorpentachlorid und Salzsäure,[1] Derivate der monomeren Aldehyde. Diesbezügliche Versuche, die ich im folgenden beschreiben werde, haben aber gezeigt, dass es gelingt — allerdings nur unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen — Paraldehyde glatt in Parabromaldehyde überzuführen; aus Paraacetaldehyd entsteht so Parabromacetaldehyd, aus Paraisobutyraldehyd glatt und in der berechneten Menge Paramonobromisobutyraldehyd. Bezüglich des letzteren sind die Versuche schon abgeschlossen.

Brom und Paraisobutyraldehyd.

(Darstellung des Para-α-Monobromisobutyraldehydes.)

Brom wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Paraisobutyraldehyd, auch wenn beide Reagenten in Schwefel-

[1] Geuther, Zeitschrift für Chemie, S. 32; Krämer und Pinner, Ann. 158, 41 f.; Pinner, Ann. 179, 24 f. und 72 f.; Friedrich, Ann. 206, 251 f.; Kekule und Zincke, Ann. 162, 135 f.

Digitized by Google

kohlenstoff gelöst sind, sehr heftig unter Entfärbung und stürmischer Bromwasserstoffentwicklung ein. Destilliert man nach Verjagen des Schwefelkohlenstoffs das Reactionsproduct, so geht unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung und Verkohlung eines großen Theiles des Kolbeninhaltes um 100° ein stechend riechendes Öl über, welches die Schleimhäute außerordentlich heftig angreift und, nach seinen Eigenschaften zu schließen, wohl zum größten Theile aus Monobromisobutyraldehyd besteht. Eine Reinigung des so erhaltenen Productes durch Destillation ist nicht möglich, weil der gelöste Bromwasserstoff beim Erhitzen nur noch mehr zersetzend einwirkt.

Sorgt man aber beim Eintragen des Broms für gute Kühlung, so findet glatt Ersatz dreier Wasserstoffatome gegen Brom statt. Nach folgendem Verfahren erhielt ich fast die berechnete Menge reinen Paramonobromisobutyraldehydes.

75 *g* Paraisobutyraldedyd[1] werden in der doppelten Gewichtsmenge trockenen, reinen Schwefelkohlenstoffs gelöst. Dabei scheidet sich die dem Paraldehyd immer noch anhaftende Feuchtigkeit in Form obenauf schwimmender Tropfen aus und kann durch Filtration entfernt werden. Die so getrocknete Lösung wird in einer ungefähr 400 cm^3 fassenden Stöpselflasche mittels Eis-Kochsalzkältemischung auf —15° abgekühlt, wobei sich eine große Menge des Paraldehydes wieder ausscheidet, und dann 160 *g* trockenen Broms in kleinen Partien eingetropft, wobei die Temperatur nicht über —5° steigen darf. Anfangs tritt vollständige Entfärbung ein, späterhin verbleibt schwache Braunfärbung. Nachdem alles Brom eingetragen ist — es dauert dies ungefähr drei Stunden lang — wird der Schwefelkohlenstoff und der größte Theil des Bromwasserstoffs an der Luftpumpe abgesaugt, bis der Flascheninhalt zu einem compacten Krystallkuchen erstarrt, der von einer geringen Menge braunrother Flüssigkeit durchsetzt ist. Durch Verreiben mit Wasser, dem einige Tropfen Natriumbisulfitlösung zugesetzt sind, nachherigem Filtrieren und Aus-

[1] Denselben habe ich mir nach dem Fossek'schen Verfahren (Monatshefte für Chemie, IV, 663) hergestellt und durch Abpressen zwischen Filterpapier gereinigt.

Digitized by Google

waschen an der Saugpumpe erhält man ein weißes Pulver, welches nach dem Trocknen fast ganz reinen Paramonobromisobutyraldehyd darstellt. Die Ausbeute beträgt 150 *g*, also fast die berechnete Menge.

Völlig rein erhält man den Körper durch einmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in Form weißer, glänzender Nadeln, welche bei 129° schmelzen.

Bei der Brombestimmung durch Glühen mit Kalk und nachherigem Fällen mit Silbernitrat gaben 0·2543 *g* Substanz 0·3178 *g* Bromsilber, i. e. 0·13526 *g* Brom.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C_4H_7BrO)
Br	53·19	52·96

Mit Hilfe der neuen Dampfdichte-Bestimmungsmethode von Bleier und Kohn[1] gelang es, das Moleculargewicht des Körpers zu bestimmen, obwohl er sich in einem gewöhnlich erreichbaren Vacuum (16 *mm*) nur unter Zersetzung in monomeren Aldehyd destillieren lässt.

0·0119 *g* Substanz gaben, im Xyloldampf bei einem Anfangsdruck von $2^1/_2$ *mm* Quecksilber vergast, eine Druckerhöhung von 25·5 *mm* (Paraffinöl).

Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Xylol = 970) $m = 452·7$, berechnet für $(C_4H_7BrO)_3$ $m = 453$.

Bei Anwendung einer höher siedenden Heizflüssigkeit war Zerfall in monomeren Aldehyd zu erwarten. In der That ergab eine Dampfdichtebestimmung, die im Dimethylanilindampf (Siedepunkt 195°) bei einem Anfangsdrucke von 4 *mm* Quecksilber ausgeführt wurde, Zahlen, aus denen ersichtlich ist, dass bei dieser Temperatur der trimoleculare Aldehyd vollständig in den monomeren Aldehyd übergeht.

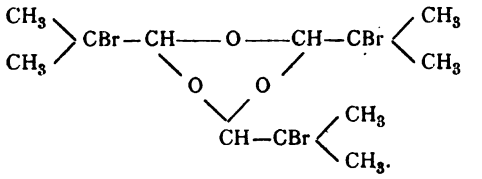
0·0247 *g* Substanz gaben unter den erwähnten Umständen eine Druckerhöhung von 177 *mm* (Paraffinöl). Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Dimethylanilin = 1083) $m = 152$, berechnet auf C_4H_7OBr $m = 151$.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1899, S. 909 ff.

Digitized by Google

Der monomere Aldehyd, in welchen der Parabromisobutyraldehyd bei höherer Temperatur übergeht, ist, wie in der folgenden Abhandlung gezeigt werden wird, als α-Monobromisobutyraldehyd zu bezeichnen; dem trimeren kommt demnach, vorausgesetzt, dass die Paraldehydformel von Kekulé und Zincke richtig und auf ihn übertragbar ist, die folgende Structurformel zu:



Unter den physikalischen Eigenschaften des Paramonobromisobutyraldehydes ist die außerordentliche Krystallisationsfähigkeit und Sublimierbarkeit hervorzuheben, Eigenschaften, die auch dem nicht bromierten Paraisobutyraldehyd in hohem Maße zukommen. Er ist in Äther, Ligroin, Benzol, Aceton und in heißem Alkohol leicht löslich, schwerer in kaltem Alkohol; in Wasser löst sich der Parabromisobutyraldehyd auch beim Kochen nicht auf.

Die angeführten Eigenschaften, vor allem die Analyse und der Schmelzpunkt 129°, machen es unzweifelhaft, dass der beschriebene trimoleculare Aldehyd mit jenem Körper identisch ist, den Lipp[1] durch Zersetzung des Bromadditionsproductes $C_8H_{15}Br_2N$ in geringer Menge zu erhalten hat.

Das chemische Verhalten des Parabromisobutyraldehydes ist einerseits durch große Beständigkeit — er wird weder beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, noch auch beim Kochen mit saurer Bichromatlösung merklich angegriffen —, anderseits durch den schon erwähnten, leichten Zerfall in den monomeren Aldehyd, der beim andauernden Erhitzen auf 150° in glatter Weise vor sich geht, gekennzeichnet.

Es lag der Gedanke nahe, im Parabromaldehyd das Brom durch Alkylgruppen und andere einwerthige Reste zu ersetzen. Diesbezügliche Versuche, die übrigens noch fortgesetzt werden,

[1] Annalen, 211, 352 f.

Digitized by Google

waren bis jetzt erfolglos, da es nicht gelang, das Bromatom in geeigneter Weise zur Reaction zu bringen. So blieb der Körper beim längeren Erhitzen mit Natrium und Jodmethyl in ätherischer Lösung völlig unverändert, auch mit Zinkäthyl trat erst bei höherer Temperatur Reaction ein, die aber dann in complicierter Weise und nicht in der gewünschten Richtung verlief.

Wie schon eingangs erwähnt, wirkt Brom auf gewöhnlichen Paraldehyd so ein, dass Paramonobromaldehyd entsteht. Auffallenderweise tritt die Reaction erst bei etwas höherer Temperatur (um 0°) ein, wodurch die Darstellung des Parabromaldehydes erschwert wird, da wegen der minder guten Kühlung die Temperatur leicht so hoch steigt, dass Umwandlung in monomeren Aldehyd und damit ein völlig veränderter Reactionsverlauf stattfindet.

Die Thatsache, dass das Brom auf Paraisobutyraldehyd lebhafter einwirkt als auf Paraldehyd, beweist wieder die große Beweglichkeit des tertiär gebundenen Wasserstoffatoms im Isobutyraldehydmolecüle, auf welche ich erst kürzlich, anlässlich der Umlagerung des Isobutyraldazins in ein Pyrazolinderivat[1] hinzuweisen Gelegenheit hatte.

Die auf den Paraldehyd bezüglichen Versuche denke ich bald beenden und darüber Mittheilung machen zu können. Zugleich beabsichtige ich, die Einwirkung von Brom auf andere Paraldehyde zu studieren und hoffe durch das bis jetzt Mitgetheilte mir das Recht auf ungestörte Weiterarbeit gesichert zu haben.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1899.

Digitized by Google

Über Propanal (2-Methyl-2-Brom)

von

Dr. **Adolf Franke.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1900.)

Der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Parabromisobutyraldehyd geht beim andauernden Erhitzen über seinen Schmelzpunkt glatt in α-Monobromisobutyraldehyd (2-Methyl-2-Brompropanal) über. Da der Parabromisobutyraldehyd seinerseits wieder glatt und in der berechneten Menge aus Paraisobutyraldehyd entsteht, so bietet der letztere ein sehr geeignetes Ausgangsproduct für die Darstellung des α-Bromisobutyraldehydes, welchen ich in der That auf die angegebene Weise in sehr guter Ausbeute und analysenrein erhalten konnte.

Seine Constitution, die nach der Bildungsweise schon ziemlich fraglos ist, ergibt sich einwandfrei daraus, dass bei der Oxydation α-Oxyisobuttersäure entsteht.

Das chemische Verhalten des α-Bromisobutyraldehydes — schon so weit es bis jetzt untersucht ist — bietet mannigfaches Interesse. Während im trimeren Aldehyd das Bromatom so fest gebunden ist, dass es der Einwirkung von Wasser und von metallischem Natrium widersteht und auch mit Zinkmethyl erst bei höherer Temperatur in Reaction tritt, wird es im monomeren außerordentlich leicht ausgetauscht. So entsteht beim Kochen mit Wasser, auch schon beim längeren Stehen in der Kälte glatt α-Oxyisobutyraldehyd — eine Reaction, die sich vortheilhaft zur Darstellung von α-Oxyisobutyraldehyd verwerten lässt — bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda statt des zu erwartenden Bromaldehydoxims das Oxim des

Digitized by Google

α-Oxyisobutyraldehydes. Dieses letztere ist in gewissem Sinne mit den Oximen der Kohlehydrate verwandt, da es auch die Gruppe

$$\rangle C.OH—C = NOH$$

enthält.

In der That lässt es sich durch Essigsäureanhydrid in ein Nitril überführen, welches äußerst unbeständig ist — daher nicht isoliert werden konnte — und schon beim Zusammenbringen mit Soda in Aceton und Blausäure zerfällt. Ein Abbau, welcher dem des Traubenzuckers zu einer Pentose[1] analog ist und zugleich einen völlig klaren Einblick in die Constitution des Körpers gestattet.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle COH—CHNOH = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle COH—CN$$

(Oxyisobuttersäurenitril, Acetoncyanhydrin)

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle COH—CN = HCN + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle CO.$$

Experimentelles.

Die Darstellung des α-Bromisobutyraldehydes geht glatt vor sich, wenn man reinen Parabromisobutyraldehyd ungefähr eine Stunde lang am Rückflusskühler auf ungefähr 160° erhitzt und dann abdestilliert.[2] Höhere Temperatur ist dabei zu vermeiden, weil sonst unter Bromwasserstoffabspaltung weitergehende Zersetzung des gebildeten Aldehydes eintritt. Das so erhaltene Destillat ist schon reiner α-Bromisobutyraldehyd — vorausgesetzt, dass der verwendete Parabromaldehyd sorgfältig gereinigt war — und geht bei der Destillation im Kohlensäurestrome unter einem Drucke von 750 *mm* bei 113° über.

Bei der Analyse gaben 0·1924 *g* Substanz 0·2205 *g* Kohlensäure und 0·0816 *g* Wasser; i. e. 0·06014 *g* Kohlenstoff und 0·00907 *g* Wasserstoff.

---

[1] Wohl, Berl. Ber., 26, 730 f.

[2] Es ist vortheilhaft, dabei einen Apparat zu benützen, bei welchem die nöthigen Dichtungen mittels Glasschliffe hergestellt sind, da Monobromaldehyd besonders Kork heftig angreift und so verunreinigt wird.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_4H_7BrO
C	31·42	31·79
H	4·74	4·65

Ein gleich zusammengesetzter Bromisobutyraldehyd (C = 31·5%, H = 4·5%, Br = 52·8%), in welchem das Bromatom, der Bildungsweise nach zu schließen (er wurde durch Einwirkung von Brom auf Isobutylalkohol erhalten), auch in α-Stellung sich befinden sollte, ist von Etard[1] beschrieben worden. Doch weichen die wenigen, von dem genannten Forscher angeführten Eigenschaften (Siedepunkt 197° unter Zersetzung) so weit von den von mir am α-Bromisobutyraldehyd beobachteten ab, dass Identität ausgeschlossen ist und sich auch nicht leicht an Isomerie denken lässt. Wohl aber dürfte Lipp[2] den α-Bromisobutyraldehyd, wenn auch nicht im reinen Zustande in der Hand gehabt haben.

Das reine 2-Methyl-2-Brompropanal ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die an feuchter Luft raucht, unerträglich die Schleimhäute angreift und die Augen zu Thränen reizt. Das specifische Gewicht, mittels Pyknometers bestimmt, beträgt 1·555. Im ganz reinen Zustande lässt er sich in wohlverschlossenen Gefäßen wochenlang unverändert aufbewahren, eine Spur Säure genügt aber, ihn vollständig in trimolecularen Aldehyd umzuwandeln. Dieselbe polymerisierende Wirkung übt auch eine Spur Feuchtigkeit aus, was wohl so zu erklären ist, dass durch das Wasser Bromwasserstoff gebildet wird, der dann polymerisierend auf den Aldehyd einwirkt.

Die Aldehydnatur des Körpers zeigt sich außerdem noch in seinem Verhalten zu ammoniakalischer Silberlösung, die er unter Spiegelbildung reduciert, und zu concentrierter Natriumbisulfitlösung, mit welcher zusammengebracht, er zu einem weißen Krystallbrei erstarrt.

---

[1] Compt. rend., 114, 753.

[2] Ann., 211, 253.

Digitized by Google

Oxydation des α-Bromisobutyaldehydes.

4 *g* α-Bromisobutyraldehyd wurden mit 3 *g* Kaliumbichromat (ungefähr der auf ein Sauerstoffatom berechneten Menge) und überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gekocht; dann wurde, nachdem Grünfärbung eingetreten war, alkalisch gemacht und zur Entfernung flüchtiger Neutralproducte (unveränderten Aldehyds) mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde nach dem Absaugen des Chromhydroxydniederschlages angesäuert und ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine krystallisierte Säure, welche, auf der Thonplatte über Schwefelsäure getrocknet, den Schmelzpunkt der α-Oxyisobuttersäure (79°) zeigte und des weiteren auch durch die Titration als solche identificiert wurde:

0·1030 *g* der Säure verbrauchten, in Wasser gelöst und mit etwas Phenolphtalein versetzt, 9·85 cm^3 $^n/_{10}$-Kalilauge.

Daraus berechnetes Moleculargewicht:

	für α-Oxyisobuttersäure $C_4H_8O_3$
$m = 104·5$	104

α-Bromisobutyraldehyd und Wasser.

(Darstellung des α-Oxyisobutyraldehydes.)

Der monomere Bromisobutyraldehyd wird von Wasser leicht, schon in der Kälte, angegriffen; beim Kochen mit Wasser geht er glatt in α-Oxyisobutyraldehyd über. Ungefähr 5 *g* reinen Bromaldehydes wurden mit 78 *g* Wasser am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt, wodurch ziemlich rasch Lösung eintrat. Nach dem Erkalten wurde die reichlich gebildete Bromwasserstoffsäure mit Soda genau neutralisiert und dann der entstandene Oxyaldehyd ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein fast ungefärbtes Öl, welches bei der nachfolgenden Destillation unter gewöhnlichem Drucke zum größten Theile von 135—140° übergieng, ohne nennenswerte Mengen höher siedender Substanzen zurückzulassen. Aus den geringen Mengen des Vorlaufes (60—130°), welcher sich bromfrei erwies und im wesentlichen aus etwas Äther, Wasser und Oxyaldehyd bestand, krystallisierte beim Abkühlen auf —10° ein großer

Digitized by Google

Theil aus, der, auf einer Thonplatte getrocknet, einen unscharfen Schmelzpunkt (64—74°) zeigte und seiner Eigenschaft zufolge, beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure sich zunächst (offenbar unter Abgabe von Wasser) zu verflüssigen und nachher ziemlich rasch zu verflüchtigen, als Hydrat des Oxyaldehydes anzusprechen sein dürfte.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass der durch Einwirkung von Wasser auf den Bromaldehyd entstandene Körper mit jenem α-Oxyisobutyraldehyd identisch ist, den Gorbow und Kessler[1] bei der Einwirkung von Jod auf Isobutylalkohol neben vielen anderen Producten erhalten haben, da sowohl der Siedepunkt des Aldehydes, als auch der Schmelzpunkt des Hydrates in vollständiger Übereinstimmung stehen.

Doch kann ich die Beobachtung der beiden genannten Forscher, dass der monomere Oxyaldehyd beim längeren Stehen für sich in den polymeren Oxyaldehyd übergeht, nicht bestätigen, da reiner, bei 137° übergegangener Oxyaldehyd, den ich in einem wohlverschlossenen Fläschchen wochenlang strenger Winterkälte (bis —20°) aussetzte, sich nur so weit veränderte, dass er dicke Consistenz annahm, beim Erwärmen auf Zimmertemperatur aber wieder dünnflüssig wurde. Diese Verschiedenheit im Verhalten sonst identischer Aldehyde wurde beim Acetaldehyd und bei anderen Aldehyden schon oft beobachtet und wird leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass eine Spur Säure oder gewisser anderer Substanzen genügt, größere Mengen Aldehydes zu polymerisieren.

Einwirkung von Hydroxylamin auf α-Bromisobutyraldehyd.

4 *g* Monobromisobutyraldehyd wurden in wässeriger Lösung mit der auf ein Molecül Hydroxylaminchlorhydrat berechneten und der entsprechenden Menge Soda versetzt und mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt. Da die Flüssigkeit nachher stark saure Reaction zeigte, wurde mit Soda neutralisiert und sodann mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe hinterließ nach dem Abdestillieren ein bromfreies, fast ungefärbtes Öl, welches bei der Destillation im luftverdünnten Raume (19 *mm*) bei 110° fast vollständig übergieng.

[1] Berl. Ber., 23, R. 328.

Digitized by Google

Bei der Analyse ergaben:

I. 0·3508 *g* Oxim 42·5 cm^3 feuchten Stickstoff ($b = 742$ *mm*, $t = 20°$), i. e. 0·04744 *g*.

II. 0·3302 *g* gaben 0·5630 *g* Kohlensäure und 0·2591 *g* Wasser; i. e. 0·1535 *g* Kohlenstoff und 0·02879 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_9O_2N$
	I	II	
N.....	13·52	—	13·6
H	—	8·72	8·74
C.....	—	46·50	46·60
O.....	—	—	31·07
			100·00

Demnach ist der analysirte Körper als Oxim des α-Oxyisobutyraldehydes anzusprechen. Er stellt eine dicke, wasserhelle Flüssigkeit von schwachem Oximgeruche dar und ist in Wasser löslich.

α-Oxyisobutyraldehydoxim und Essigsäureanhydrid.

Ungefähr 3 *g* Oxim wurden mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrids versetzt, wobei Erwärmung eintrat. Dann wurde zur Vollendung der Reaction einige Zeit zum Kochen erhitzt und das Essigsäureanhydrid abdestillirt. Dabei hinterblieb ein dunkelgefärbtes harziges Öl, welches beim Versuche, es im Vacuum zu destillieren, sich unter Aufschäumen zersetzte. Dasselbe zerfiel beim Zusammenbringen mit Sodalösung in Aceton und Blausäure, von welchen das erstere sowohl durch die Jodoform-, als auch durch die Nitroprussidreaction, die letztere durch die Berlinerblaureaction deutlich nachgewiesen werden konnten.

Weitere Versuche mit dem α-Bromisobutyraldehyde (Einwirkung von metallischem Silber) und dem α-Oxyisobutyraldehyd (Einwirkung condensierender Agentien), mit denen ich jetzt schon beschäftigt bin, behalte ich mir vor und hoffe, bald darüber Mittheilung machen zu können.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIX. BAND. II. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

IV. SITZUNG VOM 1. FEBRUAR 1900.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 108, Abth. I, Heft VI und VII (Juni und Juli 1899).

Der Secretär, Herr Hofrath V. v. Lang, legt das im Auftrage Sr. k. und k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserlichen Akademie, durch die Buchdruckerei H. Mercy in Prag eingesendete Druckwerk: »Bougie, die Perle Nord-Afrikas« vor.

Ferner überreicht der Secretär folgende eingelangte Abhandlungen:

I. Von Herrn Prof. J. Zehenter eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsoberrealschule in Innsbruck, betitelt: »Über das Verhalten des Uranylacetats und einiger seiner Doppelsalze zu Wasser«.

II. Von Herrn Leo Brenner, Director der Manora-Sternwarte in Lussinpiccolo, eine Abhandlung unter dem Titel: »Jupiter-Beobachtungen an der Manora-Sternwarte 1896—1898«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Leo Wessely: »Über ein Aldol aus Isobutyr- und Formaldehyd«.

Das w. M. Herr Hofrath L. Boltzmann überreicht eine Abhandlung: »Über Longitudinalschwingungen in Stäben«, von Herrn Prof. Dr. Gustav Jäger.

Digitized by Google

Derselbe überreicht ferner ein Abhandlung: »Über die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern. I. Mittheilung: Die Leitfähigkeit von Platinmohr, amorpher Kohle und Graphit«, von Herrn Dr. Franz Streintz in Göttingen.

Das w. M. Herr Director E. Weiss spricht über die Reiseroute und den Verlauf der von der kaiserlichen Akademie entsendeten Expedition zur Beobachtung der Leoniden und Bieliden.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner legt die XVIII. Mittheilung der in Gemeinschaft mit Herrn Dr. E. Haschek ausgeführten Untersuchung: »Über die ultravioletten Funkenspectra der Elemente« vor.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

S. A. le Prince Albert de Monaco, Carte bathymétrique des Isles Açores. 1899.

Löschner, Dr., Der Gießhübler Sauerbrunn in Böhmen, die König Otto-Quelle genannt. Karlsbad, 1860. 8°.

Digitized by Google

Über ein Aldol aus Isobutyr- und Formaldehyd

von

Leo Wessely.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1900.)

Im Jahre 1895 hat Just[1] im hiesigen Laboratorium aus Isobutyr- und Formaldehyd mit alkoholischem Kali das »Pentaglykol« hergestellt, denselben Körper, welchen fast gleichzeitig Apel und Tollens[2] durch Einwirkung von Ätzkalk auf das Aldehydgemenge erhielten, und es lag nun die Frage offen, ob sich nicht aus den gleichen Aldehyden auch ein Aldol erhalten ließe, das vielleicht auch in der obigen Reaction als Zwischenproduct auftreten mag. Herr Hofrath Lieben forderte mich auf, diese Frage zu untersuchen.

Das Aldol.

Zur Condensation verwendete ich reinen Isobutyraldehyd, der nach Fosseks Methode bereitet war, und eine angeblich 40procentige Formalinlösung, die aber nur etwa 37% CH_2O enthielt, wovon mich die Titration[3] überzeugte. Es wurden in Flaschen 50 *g* Isobutyraldehyd mit 56 *g* Formalin zusammengebracht — das sind nahezu äquimoleculare Mengen, CH_2O in geringem Überschusse —, dann ungefähr 40 *g* festes Kaliumcarbonat eingetragen und kräftig geschüttelt. Augenblicklich trat eine starke Reaction ein, welche sich durch eine lebhafte

[1] Monatshefte für Chemie, 1896, S. 76.

[2] Ann., Bd. 289, Heft I, S. 36.

[3] Ich arbeitete nach einer im Augustheft 1898 des »Moniteur Scientifique« enthaltenen Abhandlung »Analyse de l'aldéhyde formique« von C. E. Smith, und zwar nach der »Modificierten Ammoniakmethode«.

Digitized by Google

Erwärmung (mitunter bis zu 80°), durch Verschwinden des Aldehydgeruches und Auftreten eines dicken, öligen Körpers bemerkbar machte. Trotzdem die Condensation schon nach fünf Minuten ihr Ende erreicht zu haben schien, wurde das Schütteln noch eine Zeit lang fortgesetzt, wobei das Reactionsproduct allmählich erkaltete, bis es schließlich im Verlaufe von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden mit einem Schlage plötzlich erstarrte, was wieder mit einiger Erwärmung verbunden war. Hierauf zog ich mit Äther aus, wusch mit wenig Wasser, um von anhaftender Pottasche zu befreien, und destillierte den Äther ab, worauf der Rückstand alsbald fest wurde. Der so erhaltene, rein weiße, bitter schmeckende Körper, der sich quantitativ bildete, schmolz je nach der Menge der in ihm enthaltenen Verunreinigungen (Äther, Formaldehyd, Wasser) zwischen 72 bis 80° und wurde zu den meisten Versuchen ohne weitere Reinigung verwendet. Zur Gewinnung eines analysenreifen Productes wurde er aus der zehnfachen Menge Wasser von circa 60° umkrystallisiert, die nach Verlauf von 24 Stunden herausgefallenen feinen Nädelchen an der Pumpe abfiltriert und noch mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Auf diese Weise resultierte ein ganz geruchloser Körper, welcher bei 89 bis 90° schmolz.

Bei der Analyse gaben 0·2160 *g* Substanz 0·4650 *g* CO_2 und 0·1901 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O_2$
C	58·71	58·82
H	9·78	9·80

Der Körper war also — wenigstens der Analyse nach — das gesuchte Aldol, wozu bemerkt sein mag, dass es das erste mit Formaldehyd gewonnene Aldol ist, das man kennt, und zugleich auch das erste Aldol mit primärer Alkoholgruppe. Im übrigen war dieses Product ebenso wie die anderen Aldole schwerer als Wasser; es löste sich in der 20fachen Menge kalten Wassers auf, etwa in der doppelten Menge Alkohol, war auch in vielen anderen organischen Solventien löslich, doch in

Digitized by Google

den meisten nur schwierig. Es gab einen schönen Silberspiegel, wurde von Bromwasser und noch leichter von Permanganat oxydiert, gieng aber mit Natriumbisulfit keine Verbindung ein. Vom Luftsauerstoffe wird der feste Körper oder seine wässerige Lösung selbst bei mehrmonatlichem Stehen nicht angegriffen. Unter einem Drucke von 14 *mm* siedete das überschmolzene Product bei 67 bis 69° und erstarrte wieder in der Vorlage; bei 747 *mm* Druck giengen bei 172 bis 173° etwa zwei Drittel unzersetzt über und wurden rasch fest, während zugleich ein Drittel in die Aldehyde zerfiel.

Die feste Aggregatform des Aldols sprach für eine Vermuthung, die Herr Hofrath Lieben schon lange in Bezug auf alle zähflüssigen oder festen Aldole (Paraldol) hegte, dass nämlich ihr Moleculargewicht größer sein muss, als sich aus der Formel berechnet, durch die man sie gewöhnlich ausdrückt. Um nun diese Frage wenigstens bezüglich des vorliegenden Aldols mit Sicherheit zu entscheiden, wurde das Moleculargewicht auf drei Wegen festgestellt, selbstverständlich an der gereinigten Substanz. Herr Dr. Kohn war so gütig, die neue Methode zur Bestimmung der Dampfdichte[1] auf mein Aldol anzuwenden.

I. 0·0254 *g* wurden im Vacuum im Xyloldampfe vergast und bewirkten eine Druckerhöhung von 20·9 *mm* Hg; $k = 87·6$. Daraus berechnet sich das Moleculargewicht nach der Formel $m = 1000\frac{qk}{p} = \frac{25·4 \times 87·6}{20·9} = 106·4$.

II. 0·0214 *g* gaben, im Vacuum bei 100° verdampft, eine Druckerhöhung von 8·3 *mm* Hg; $k = 79·5$; also $m = 204·9$.

Als der Versuch II noch weiter fortgesetzt wurde, ward die Quecksilbersäule, welche eine Zeit lang ihren constanten Stand behauptet hatte, allmählich noch weiter verschoben, bis die endliche Druckerhöhung nahezu das Doppelte der erstabgelesenen betrug.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1899, Juniheft; vergleiche auch: »Die Moleculargröße der Aldole« von Dr. L. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1900, Jännerheft.

Digitized by Google

Daraus ergab sich klar, dass das Aldol bei nicht sehr hoher Temperatur aus Doppelmolekeln besteht (*m* theor. = 204), welche bei andauerndem Erhitzen langsam zerfallen; bei höherer Temperatur spaltet es sich sofort in die Einzelmolecüle (*m* theor. = 102).

Ich selbst ermittelte das Moleculargewicht zunächst durch Feststellung der Gefrierpunktserniedrigung in Eisessiglösung.

Gewicht des Lösungsmittels = 24·42 *g*. *k* = 39.

	Gewicht der Substanz	Depression[1]	Moleculargewicht	
			Gefunden	Berechnet
I	0·271 *g*	0·188°	230	
II	0·564	0·417	216	204
III	0·819	0·618	212	

Trotz der stark dissociierenden Kraft des Eisessigs war also das Molecül nicht aufgespalten worden.

Hierauf schritt ich an eine ebullioskopische Bestimmung in reinem Äther.

Gewicht des Lösungsmittels = 18·87 *g*. *k* = 21·05.

	Gewicht der Substanz	Siedepunkt-Erhöhung	Moleculargewicht	
			Gefunden	Berechnet
I	0·300 *g*	0·17°	197	
II	0·727	0·42	193	204
III	0·988	0·54	204	
IV	1·509	0·78	216	

Der Körper war also bei gewöhnlicher oder nicht stark erhöhter Temperatur unbedingt dimolecular, aber alle Producte, in welche ich ihn überführte, lassen sich nur von einem monomolecularen Aldole ableiten; man kann daher wohl die

[1] Mittel aus je drei Versuchen.

Digitized by Google

Behauptung aussprechen, dass es erst durch die Kraft der chemischen Agentien gespalten werden muss, bevor diese angreifen können. Im folgenden werde ich den exacten Beweis liefern, dass dem monomolecularen Aldole die Formel

$$(CH_3)_2 = C \begin{matrix} CH_2OH \\ CHO \end{matrix}$$

zukommen muss; die Condensation erfolgt so, wie dies Lieben und Zeisel im allgemeinen für Aldehyde festgestellt haben, und wie es Tollens speciell für den Formaldehyd nachgewiesen hat:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH\!-\!CH_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C \begin{matrix} CH_2OH \\ CHO. \end{matrix}$$
$$\quad\quad\quad

von 2 *cm* Länge herausfielen, die durch Abpressen mit Leichtigkeit von der Verunreinigung befreit werden konnten. Der so erhaltene rein weiße Körper schmolz, nachdem er noch einen Tag über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator gestanden war, bei 127°; bei längerem Verweilen an der Luft wurde der Schmelzpunkt durch Wasseranziehung wieder herabgedrückt. Unter einem Drucke von 738 *mm* gieng der Körper bei 203 bis 204° über. Er hatte einen schwach süßen Geschmack und wenig merklichen Geruch.

Bei der Analyse gaben 0·2522 *g* Substanz 0·5320 *g* CO_2 und 0·2602 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$
C	57·55	57·69
H	11·47	11·54

Alle meine Beobachtungen stehen mit den Angaben Justs über das Glykol $(CH_3)_2:C:(CH_2OH)_2$ in bestem Einklange; überdies hatte ich auch noch Gelegenheit, mein Reductionsproduct mit einem Glykole zu vergleichen, welches durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyr- und Formaldehyd zufällig eben von Collegen hergestellt wurde, und muss es darnach unbedingt als denselben Körper bezeichnen.

Es schien mir von Interesse, noch ein anderes Reductionsmittel, nämlich Eisen und Essigsäure, zu versuchen, von welchem Brauchbar beim Isobutyr-, Thalberg beim Propionaldol behaupten, dass es keine Wirkung gehabt hätte. Es wurden also 8 *g* Aldol in concentrierter wässeriger Lösung mit 23 *g* Eisessig versetzt und 11 *g* grobe Eisengusspähne hinzugefügt. (Daraus berechnet sich das Zweieinhalbfache des erforderlichen Wasserstoffs.) Als nach acht Tagen die Wasserstoffentwicklung fast ganz aufgehört hatte, wurde der Inhalt der Flasche — ein grauweißer Brei von Ferroacetat — abgesaugt, dann in einer Schale mit Wasser verrieben und, nachdem er damit längere Zeit in Berührung gestanden war, wieder abgesaugt, schließlich im Filtrate das gelöste Eisen mit Kali

Digitized by Google

gefällt und abermals an der Pumpe filtriert. Endlich wurde die klare Lösung im Extractionsapparate von Schacherl mit Äther ausgezogen. Es resultierte eine dicke, farblose Flüssigkeit, die nach einigen Stunden in langen Prismen erstarrte, welche nach dem Abpressen auf einer Thonplatte und Stehen über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 127° zeigten. Es war also auch bei dieser Reductionsmethode das Glykol entstanden, freilich in schlechter Ausbeute; denn während ich durch Aluminiumamalgam 5 *g* erzielt hatte, bekam ich hier kaum 2 *g*. Immerhin ist es keine allgemeine Regel, dass sich Aldole nach dieser zweiten Methode nicht reducieren lassen.

Eigentlich war durch die Verwandlung des Aldols ins Glykol dessen Bau schon aufgeklärt, da die Formel für das Glykol durch Umwandlung in Dimethylmalonsäure zweifellos festgestellt ist. Ich führte aber auch die

Oxydation

durch, schon deshalb, weil die erwartete Oxysäure ein unbekannter Körper war.

Bei einem ersten Oxydationsversuche, bei welchem ich auf 8 *g* rohes Aldol in überconcentrierter Lösung genau die auf ein Atom Sauerstoff berechnete Menge Permanganat in gesättigter Lösung bei Winterkälte einwirken ließ, erhielt ich schließlich nach den verschiedenen Operationen, welche eine solche Oxydation erfordert, eine weiße, krystallisierte, saure Masse, welche zwischen 115 bis 132° schmolz und sich durch fractionierte Krystallisation aus Äther wegen des Kriechens der Lösung nicht gut zerlegen ließ. Es war offenbar kein einheitliches Product entstanden, und ich schritt gleich an eine zweite Oxydation, um vielleicht unter geänderten Bedingungen zu einem solchen zu gelangen.

In eine Lösung von 10 *g* Aldol in 200 cm^3 Wasser wurde auf einmal eine fünfprocentige Lösung von 8 *g* $KMnO_4$ (berechnet 10·3) eingegossen und umgeschüttelt. Es trat sofort unter einiger Erwärmung Entfärbung ein. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hatte, wurde vom Braunstein abgesaugt, dieser ordentlich nachgewaschen und das Filtrat neutralisiert;

Digitized by Google

es reagierte nämlich sauer, wie es die Umsetzungsgleichung auch erfordert:

$$3C_5H_{10}O_2 + 2KMnO_4 = 2C_5H_9KO_3 + C_5H_{10}O_3 + 2MnO_2 + H_2O.$$

Zunächst wurde im Apparate von Schacherl das unveränderte Aldol quantitativ extrahiert, dann mit Schwefelsäure angesäuert und im selben Apparate die Säuren mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren verblieb ein farbloser, stark saurer Rückstand, welcher rasch krystallisierte und einen schwachen Geruch nach Fettsäuren hatte, der schon beim Stehen an der Luft verschwand. Von diesem Producte schmolz der größte Theil von 117 bis 120°, der Rest von 120 bis 135° unter Entwicklung von Gasblasen. Es war also im wesentlichen dasselbe wie bei der ersten Oxydation entstanden; ein solches Säuregemenge war auch Just bei der Oxydation des Pentaglykols vorgelegen, er hatte es mittels der Calciumsalze zu trennen gesucht, aber vergebens.

Da die Ursache des unscharfen Schmelzens vielleicht doch in einem geringen Gehalte an Fettsäuren liegen konnte, versuchte ich eine Destillation mit Wasserdampf. Aber obwohl ich durch eine starke Lösung der Säuren nicht weniger als 8 *l* Wasser in Dampfform durchtrieb, erreichte die saure Reaction des Destillates kein Ende, zum Schlusse war sie freilich so schwach, dass Lackmus kaum mehr geröthet wurde. Es schien sich also weniger um Fettsäuren als um die Oxysäure zu handeln. Das Destillat wurde nun mit einem Überschusse von Kali zur Trockne eingedampft, mit Schwefelsäure zersetzt und mit Äther erschöpft; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine dicke gelbliche Flüssigkeit, welche über Nacht zu großen, schön ausgebildeten Krystallen von einheitlichem Aussehen erstarrte. Sie wurden beim Waschen mit etwas Äther auf einer Thonplatte rein weiß und zeigten nach kurzem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum den Schmelzpunkt 123°. (Zwei Grade vorher tritt Trübung ein.) Die Krystalle schienen dem rhombischen Systeme anzugehören; sie stellten schiefe Prismen dar, welche nach der Querfläche spaltbar und auf den Längsflächen gerieft waren. In Äther waren sie schwer löslich. Die Analyse ergab, dass die gesuchte Oxysäure vorlag.

Digitized by Google

0·2558 *g* Substanz gaben 0·4757 *g* CO_2 und 0·1956 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O_3$
C	50·72	50·85
H	8·50	8·48

Von den fünf theoretisch denkbaren β-Oxyvaleriansäuren waren bisher zwei noch unbekannt: $C_2H_5.CH\langle^{CH_2OH}_{COOH}$ und $(CH_3)_2:C\langle^{CH_2OH}_{COOH}$; die letztere ist somit aufgefunden; ich erlaube mir, dafür den Namen »Oxypivalinsäure« vorzuschlagen.

Um zu sehen, ob jene Säure, welche bei der Wasserdampfdestillation nicht übergegangen war, Dimethylmalonsäure sei, oder um wenigstens festzustellen, in welchem Verhältnisse Oxysäure und Dimethylmalonsäure darin vorhanden seien, wurden daraus durch Eintragen von gefälltem kohlensauren Kalk in die kochende Lösung, solange noch Kohlensäure entwich, schließlich unter Anwendung eines geringen Überschusses die Kalksalze hergestellt, ihre filtrierte Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, die körnigen Krystalle dann zwischen Filtrierpapier ausgepresst, abermals in heißem Wasser gelöst, filtriert, eingedampft und nach dem Auskrystallisieren auf einer Thonplatte abgepresst und mit Alkohol gewaschen. Hierauf wurden zwei Ca-Bestimmungen ausgeführt.

I. 0·3200 *g* Salz, im Toluolbade zur Gewichtsconstanz getrocknet, hinterließen 0·0835 *g* CaO.

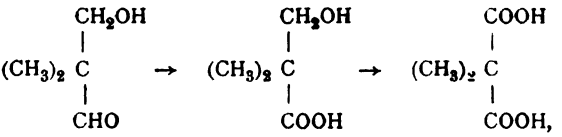
II. 0·3448 *g*, wie oben behandelt, hinterließen 0·0902 *g* CaO.

Aus I berechnen sich 26·10% CaO, aus II 26·19% CaO.

Oxysaures Calcium enthält 20·44, dimethylmalonsaures 32·94% CaO.

Im Durchschnitte berechnen sich daraus 43·1% Dimethylmalonsäure und 56·9% Oxysäure; da also auch im Rückstande die Oxysäure noch vorherrscht, dürfte bei der Oxydation nur etwa ein Fünftel Dimethylmalonsäure entstanden sein. Die Oxydation, welche so verlaufen konnte:

Digitized by Google



war zum größten Theile bei der ersten Stufe stehen geblieben.

Ich gieng darauf an eine weitere

Oxydation der Oxysäure zu Dimethylmalonsäure.

Zunächst überzeugte ich mich an einer Probe des bei der ersten Oxydation erhaltenen, nicht weiter untersuchten Säuregemenges vom Schmelzpunkte 115 bis 132°, dass es beim einfachen Waschen mit Äther auf einer Thonplatte, wobei die leicht lösliche Dimethylmalonsäure sich hineinzieht, reine Oxysäure mit dem richtigen Schmelzpunkte hinterließ — ein Trennungsverfahren, dessen ich mich freilich erst bedienen konnte, als ich die Schwerlöslichkeit der reinen Oxysäure in Äther beobachtet hatte. Es wurde nun alles, was mir an reiner Oxysäure und Säuregemenge nach den verschiedenen Versuchen geblieben war — im ganzen 2·4 *g* — mit einer vierprocentigen Lösung von $KMnO_4$ (4·5 *g*) weiter oxydiert. Da bei Zimmerwärme keine Reaction eintrat, erwärmte ich langsam bis auf 50 bis 60°, bei welcher Temperatur das Permanganat rasch einwirkte. Die Flüssigkeit reagierte hinterher sauer, entsprechend der Gleichung:

$$3C_5H_{10}O_3 + 4KMnO_4 = 2C_5H_6K_2O_4 + C_5H_8O_4 + 4MnO_2 + 5H_2O.$$

Es wurde nun vom Braunstein abgesaugt, dieser ausgekocht und wieder abgesaugt, hierauf die Säuren mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und im Apparate von Schacherl mit Äther ausgezogen. Dieser ließ eine hübsch krystallisierende, weiße Säure (gegen 2 *g*) zurück, welche zur Entfernung von anhaftenden Fettsäuren 24 Stunden in ein gutes Vacuum über festes Ätzkali gestellt wurde. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes im offenen oder zugeschmolzenen Röhrchen zeigte die Säure folgendes Verhalten: sie begann bei 172° zu schmelzen und sich gleichzeitig zu zersetzen, bei 181° war alles verflüssigt, beim Abkühlen erstarrte ein kleiner Theil, welcher

Digitized by Google

entweder wirklich hinaufsublimiert oder von der bei der Zersetzung gebildeten Kohlensäure hinaufgerissen war; das Röhrchen zeigte nach der Bestimmung deutlich den Geruch der Isobuttersäure. Das Product war also wohl Dimethylmalonsäure. Beilstein gibt in seinem Handbuche — wohl aus Versehen — den Schmelzpunkt 117° an; der richtige Schmelzpunkt[1] ist aber 185°.

Die Säure lieferte bei der Verbrennung Resultate, aus denen zu ersehen war, dass noch eine kohlenstoffreiche Verunreinigung anhaftete.

I. 0·2866 *g* Substanz gaben 0·4818 *g* CO_2 und 0·1586 *g* H_2O.
II. 0·3028 *g* Substanz gaben 0·5097 *g* CO_2 und 0·1689 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_8O_4$
	I	II	
C.....	45·85	45·91	45·45
H.....	6·15	6·20	6·06

Um die Verunreinigung wegzubringen, wusch ich die Säure, ungeachtet der Verluste, auf einer Thonplatte mit Äther, wodurch sie ein glänzendes Aussehen erhielt. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt lag jetzt scharf bei 183°; jetzt fiel auch die Analyse besser aus.

[1] 1. Markownikoff, der sie zuerst aus α-Cyanisobuttersäure darstellte (Ann., 182, 336), gibt an: sie sublimiert bei 120° und fängt bei 170° an zu schmelzen und sich zu zersetzen.

2. Conrad und Guthzeit erhielten sie aus Dimethylbarbitursäure durch Kali (Ber., 14, 1644); nach ihnen sublimiert sie bei 120° und schmilzt bei 185° unter Zersetzung.

3. Thorne bereitete sie auf ihre Veranlassung aus Methylmalonsäureester, Natriumäthylat und Jodmethyl (Soc., 39, 543); er fand den Schmelz- und Zersetzungspunkt zu 186°.

4. Anschütz und Gillet erhielten sie bei der Oxydation von Mesitonsäure (Ann., 247, 103) und fanden den Schmelzpunkt bei 185°.

5. Beilstein gibt aber in dem Handbuche an: schmilzt bei 117°, sublimiert bei 120°, zersetzt sich bei 185 bis 186°. — Der Autor des Schmelzpunktes 117° konnte nicht ermittelt werden; es liegt vielleicht eine Verwechslung vor.

Digitized by Google

0·3007 *g* gaben 0·5030 *g* CO_2 und 0·1662 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	45·62	45·45
H	6·14	6·06

Bei nochmaligem Waschen mit Äther stieg der Schmelzpunkt auf 184°; es mag also die Angabe, dass Dimethylmalonsäure bei 185 bis 186° schmilzt und sich gleichzeitig zersetzt, die allein richtige sein.

Acetylierung des Aldols.

Durch Einwirkung von Chloracetyl erhielt ich hochsiedende chlorhältige Producte; darum versuchte ich eine Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und concentrierter Schwefelsäure, eine Methode, die jüngst wieder von Skraup[1] warm empfohlen wurde. Nach mehreren Vorversuchen verfuhr ich so: 15 *g* Aldol wurden mit 60 *g* frisch destilliertem Anhydrid (dem Vierfachen der theoretischen Menge) übergossen; dabei trat zunächst keine Reaction ein. Auf Zusatz eines Tropfens concentrierter Schwefelsäure gieng unter freiwilliger Erwärmung (von 18 auf 49°) in kaum einer Minute alles in Lösung. Da bei der Reaction Essigsäure entsteht, welche ihrerseits auch Aldol löst, wurde vorsichtshalber noch eine halbe Stunde im Kölbchen mit Steigrohr erwärmt, bis das Anhydrid ins Sieden gerieth und Verfärbung eintrat. Hierauf wurde die Flüssigkeit in wenig Wasser gegossen und so lange unter Umschütteln eine 60procentige Pottaschelösung hinzugefügt, bis die Flüssigkeit nicht nur alkalisch reagierte, sondern auch wirklich einen Überschuss von K_2CO_3 enthielt. Das obenauf schwimmende Öl wurde dann mit Äther aufgenommen, die Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractioniert. Bei der ersten Destillation gieng unter einem Drucke von 14 *mm* nach einem geringen, sauer reagierenden Vorlaufe der Hauptantheil (20 *g*) bei 141 bis 143° über, und es blieb nur wenig

[1] Monatshefte für Chemie, 1898, S. 458.

Digitized by Google

Hochsiedendes zurück; bei der Rectification destillierte unter einem Drucke von 12 *mm* fast alles bei 136 bis 137°. Der Körper war farblos, von schwach esterartigem Geruche und bitterem, kratzenden Geschmacke. Er sank in Wasser zu Boden und wurde durch Kochen damit nur sehr unvollständig zerlegt; mit Wasserdampf war er leicht flüchtig; von Kalilauge wurde er leicht gelöst, von Pottasche kaum angegriffen. Auffallend war der hohe Siedepunkt, nach welchem der neue Körper kaum das einfach acetylierte Aldol sein konnte; es konnte sich ja auch leicht an die CHO-Gruppe Essigsäureanhydrid anlagern, wie dies bei Aldehyden beobachtet worden ist.

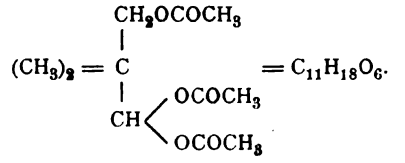
Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2575 *g* Substanz gaben 0·5070 *g* CO_2 und 0·1696 *g* H_2O.
II. 0·2591 *g* Substanz gaben 0·5082 *g* CO_2 und 0·1668 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für		
	I	II	$C_{11}H_{18}O_6$	$C_9H_{16}O_5$	$C_7H_{12}O_3$
C	53·69	53·49	53·66	52·94	58·33
H	7·32	7·16	7·32	7·85	8·33

Dies stimmt also auf ein Product, welches aus dem Aldol sowohl durch Acetylierung der OH- als auch durch Anlagerung von Anhydrid an die CHO-Gruppe hervorgegangen war, auf einen Körper von der Formel



(Der Körper $C_9H_{16}O_5$ wäre durch bloße Anlagerung von Anhydrid ans Aldol entstanden, der Körper $C_7H_{12}O_3$ durch einfache Acetylierung.)

Zu großem Danke bin ich Herrn Dr. Kohn verpflichtet, welcher durch Ermittlung der Dampfdichte dieses Resultat bekräftigte:

Digitized by Google

0·0164 *g* gaben in Xylol bei einem Anfangsdrucke von 9 *mm* Hg eine Druckerhöhung von 63 *mm* Paraffinöl; $K = 970$. Daraus gefunden $m = 252 \cdot 5$; berechnet $m = 246$.

Zur weiteren Bestätigung versuchte ich eine quantitative Acetylbestimmung nach Wenzel,[1] aber seine Methode versagte in diesem Falle; denn der Körper bildete, wenn er beim Erhitzen mit Schwefelsäure die Acetylgruppen abspaltete, nicht das Aldol zurück, sondern lieferte — wenigstens theilweise — die Aldehyde, welche ihrerseits irgendwie mit dem vorgelegten Kali in Reaction traten und dieses verbrauchten. Ob ich nun mit der von ihm angegebenen Schwefelsäure 2 : 1 arbeitete oder mit der Säure 1 : 2, ob ich nun rasch oder vorsichtig verseifte, ich fand immer um einige Procente zu viel. Am besten war noch folgende Bestimmung:

0·2155 *g* gaben ein Destillat, welches 27·6 cm^3 $^1/_{10}$-normal KOH verbrauchte; schweflige Säure war nicht entstanden.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für das Triacetin
Acetyl....	55·07	52·44

Ich versuchte nun eine andere Methode, welche sich darauf stützte, dass der Körper schon beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Lauge vollständig gelöst wird; beim weiteren Erhitzen tritt schon der Geruch der Aldehyde auf. Es wurde darnach die Substanz in einem Kölbchen gewogen, etwa mit dem doppelten der nöthigen Menge $^1/_{10}$-normal KOH ein bis zwei Minuten schwach erwärmt und dann, wenn sich auch beim Abkühlen keine Öltröpfchen mehr zeigten, zurücktitriert.

I. 0·2002 *g* Substanz verbrauchten 25·2 cm^3 KOH.
II. 0·2196 *g* Substanz verbrauchten 27·2 cm^3 KOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für das Triacetin
	I	II	
Acetyl....	54·12	53·26	52·44

[1] Monatshefte für Chemie, 1897, S. 658.

Digitized by Google

Hält man diese Acetylbestimmungen mit der Elementaranalyse und der Dampfdichte zusammen, so ist wohl ein Zweifel an der Existenz dreier Acetylgruppen in diesem Körper ausgeschlossen.

Darstellung des Oxims.

10 *g* umkrystallisiertes Aldol wurden in der 25fachen Menge Wasser gelöst, mit 8 *g* Hydroxylaminchlorhydrat, in 27 *cm*³ Wasser gelöst, versetzt und dann unter Umschütteln eine Lösung von 7 *g* entwässerter Soda in 35 *cm*³ Wasser nach und nach eingegossen. (Berechnet sind 6·8 *g* $NH_2OH.HCl$ und 5·2 *g* Na_2CO_3.) Das Reactionsgemisch, welches weder einen besonderen Geruch noch eine Färbung zeigte, wurde über Nacht sich selbst überlassen und dann am Rückflusskühler bis zum beginnenden Sieden erhitzt, hierauf ein Theil des Wassers abgedunstet und die eingeengte Lösung im Extractionsapparate ausgezogen. Hernach wurde die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert, wobei eine farblose, dicke, wenig bewegliche Flüssigkeit zurückblieb. Als die letzten Reste von Äther und Wasser im Vacuum entfernt wurden, schieden sich darin beim Umrühren unter merklicher Erwärmung Krystalle aus. Sammt der Mutterlauge im Vacuum destilliert, gieng das Reactionsproduct — nach einem unbedeutenden Vorlauf — unter 18 *mm* Druck bei 129° über. Durch Eiskühlung erstarrte es nun vollständig zu einer großstrahligen festen Krystallmasse. Dieses Oxim war vollständig geruchlos und schmeckte bitter mit schwach süßem Nachgeschmack. Die Ausbeute war fast die theoretische. Mit den Krystallen ließ sich übrigens sehr schlecht umgehen, weil sie schon durch Druck oder durch Berührung mit der Hand oder beim bloßen Stehen an der Luft zerflossen, woran einerseits der niedrige Schmelzpunkt — 29·5° — schuld war, anderseits aber auch, wie es scheint, Wasseranziehung. Die Analyse der nach dem ersten Wägen nochmals über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten und abermals gewogenen festen Substanz ergab Folgendes:

0·2597 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung mit $PbCrO_4$ und PbO_2 0·4874 *g* CO_2 und 0·2204 *g* H_2O.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$
C	51·18	51·29
H	9·43	9·40

Um das Moleculargewicht festzustellen, führte Herr Dr. Kohn freundlichst mehrerere Dampfdichtebestimmungen aus. Zwei Versuche in Xylol ergaben Werte, die wohl untereinander stimmten, aber in der Mitte zwischen dem einfachen und doppelten Moleculargewichte lagen, hingegen führten Versuche in Anilin und Toluol zum Ziele.

I. 0·0405 *g* Substanz gaben in Anilin eine Druckerhöhung von 34 *mm* Hg; $K = 97·33$. Daraus gefunden $m = 115·9$; berechnet für das einfache Molecül 117.

II. 0·0092 *g* gaben in Toluol eine Druckerhöhung von 36 *mm* Paraffinöl; $K = 910$. Somit $m = 232·5$; das Doppelmolecül verlangt 234.

Das Molecül des Oxims verhält sich also wie das des Aldols; indes wäre es falsch, den Schluss zu ziehen, dass es schon als Derivat des dimolecularen Aldols ebenfalls dimolecular sein müsse, weil auch von anderen Oximen feststeht, dass sie das doppelte Moleculargewicht besitzen.

Schließlich möchte ich mir noch erlauben, als

Beitrag zur Erklärung der Glykolbildung

aus zwei Molecülen Isobutyraldehyd und einem Molecüle eines zweiten Aldehydes durch alkoholisches Kali einige Versuche anzuführen, welche die von Herrn Hofrath Lieben über diesen Punkt aufgestellte Theorie stützen sollten. In meinem Falle war es mir darum zu thun, Isobutyr- und Formaldehyd durch Einwirkung von KOH zunächst zum Aldol zu condensieren und dann fertiges Aldol durch Isobutyraldehyd und KOH zum Glykol zu reducieren.

I. In ein Gemenge von 10 *g* Isobutyraldehyd und 11·3 *g* Formalin ließ ich bei −15° eine Lösung von 1 *g* KOH in 15 *g* Alkohol langsam eintropfen. Dabei trat einige Erwärmung ein,

Digitized by Google

doch war die Reaction sicher nicht vollständig, denn der Geruch nach den Aldehyden war noch sehr merklich. Als das Gemenge aus der Kältemischung herausgenommen wurde, schritt die Erwärmung langsam bis auf einige Grade über Zimmertemperatur vor. Nach zweistündigem Stehen (bei circa +15°) wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und ausgeäthert. Der dickliche Rückstand, der bald erstarrte, wurde im Vacuum fractioniert und so ein Körper vom Siedepunkte 70 bis 72° (15 *mm*) abgetrennt. Dieser wurde nach dem Erstarren aus Wasser krystallisiert und der Schmelzpunkt in der Art bestimmt, dass gleichzeitig ein Controlröhrchen mit reinem Aldol (mit K_2CO_3 bereitet) am selben Thermometer befestigt war. Beide Substanzen schmolzen gleichzeitig. Dieser Körper war also — auch nach allen seinen anderen Eigenschaften — Pentaldol, und hatte sich sogar in befriedigender Ausbeute gewinnen lassen.

Der Rückstand bei der Vacuumdestillation wurde längere Zeit unter gewöhnlichem Drucke erhitzt, wobei sich noch viel Aldehyddampf entwickelte, ein Zeichen, dass auch darin noch Aldol vorhanden war. Hierauf wurde er unter gewöhnlichem Drucke fractioniert. Ein kleiner Theil, welcher um 220° übergieng, schied nach tagelangem Stehen in strenger Kälte einige Kryställchen aus, welche auf einer Thonplatte abgesaugt wurden. Sie zeigten sich leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser und konnten schon aus diesem Grunde weder Pentaglykol noch Aldol sein. Da sie, wenn auch unscharf, bei 52° schmolzen, mussten sie als Octoglykol betrachtet werden; auch der Geruch und der Geschmack stimmten darauf. Von diesem Körper ließen sich übrigens kaum 0·2 *g* isolieren, das Hauptproduct der Reaction war Pentaldol.

II. 5 *g* reines Aldol wurden in 10 *g* Alkohol gelöst, genau 3·53 *g* Isobutyraldehyd hinzugefügt und allmählich bei Zimmertemperatur eine 13procentige alkoholische KOH-Lösung (3·2 *g* KOH) zugesetzt. Dabei trat sehr geringe Erwärmung ein. Die Flüssigkeit blieb 50 Stunden sich selbst überlassen, hierauf wurde Kohlensäure eingeleitet, der Alkohol verjagt und die Neutralproducte ausgeäthert. Es resultierte ein Körper, welcher in einem Vacuum von 16 *mm* bei 110° übergieng; dabei war kein Vorlauf und kein Rückstand zu bemerken. Die Substanz

Digitized by Google

wurde noch mit etwas Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet; sie siedete unter 749 *mm* Druck bei 205 bis 206° und schmolz bei 127°, war somit Pentaglykol. Die Ausbeute betrug 3·6 *g*. Weniger zum Zwecke einer weiteren Identificierung, als um zu sehen, ob auch das Glykol dimolecular sei, bestimmte ich die Dampfdichte mit Unterstützung von Herrn Dr. Kohn. Allerdings musste, um das Glykol eventuell in dimolecularem Zustande fassen zu können, unter ungünstigen Bedingungen (bei niedriger Temperatur und mit geringer Menge) gearbeitet werden. Wir ermittelten Folgendes:

Anfangsdruck 4 *mm* Hg. Heizflüssigkeit Toluol. Angewandte Substanz 0·0070 *g*. Druckerhöhung 58 *mm* Paraffinöl. $K = 900$. Daraus berechnet sich das Moleculargewicht zu 108·6, das einfache Molecül fordert 104. Ein Doppelmolecül war also nicht nachzuweisen.[1]

Die von Glykol befreite Lösung wurde mit H_2SO_4 angesäuert und wieder im Schacherl-Apparate mit Äther extrahiert. Bei der Destillation im Vacuum gieng eine Säure über, die dann unter 753 *mm* Druck bei 152·5° siedete und auch nach dem Löslichkeitsverhältnisse in Wasser Isobuttersäure war. (Ausbeute 2 *g*.) Ein geringer gelblicher Rückstand (0·6 *g*), welcher bei der Vacuumdestillation absichtlich nicht übergetrieben wurde, ward abgepresst und aus siedendem Äther krystallisiert. So erhielt ich schöne Krystalle, in welchen ich die Oxysäure wieder erkannte. Der Schmelzpunkt betrug 123°. Übrigens verschaffte ich mir auch noch einen analytischen Beweis:

0·1143 *g* verbrauchten, mit $^1/_{10}$-normal KOH titriert (unter Anwendung von Phenolphtaleïn), 9·7 cm^3 KOH; berechnet sind 9·68 cm^3.

Es muss sich somit neben der Hauptreaction

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\\ CH_2OH\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C.CHO + (CH_3)_2CH.CHO + KOH =$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\\ CH_2OH\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C.CH_2OH + (CH_3)_2CH.COOK$$

[1] Übrigens haben Apel und Tollens seinerzeit eine kryoskopische Bestimmung in Wasser vorgenommen und auch den einfachen Wert erhalten.

Digitized by Google

noch folgende interessante Nebenreaction abgespielt haben:

$$2\,\begin{matrix}(CH_3)_2\\CH_2OH\end{matrix}\!\!>\!C.CHO+KOH=\begin{matrix}(CH_3)_2\\CH_2OH\end{matrix}\!\!>\!C.CH_2OH+\begin{matrix}(CH_3)_2\\CH_2OH\end{matrix}\!\!>\!C.COOK.$$

Ich werde, um dies näher zu prüfen, Aldol allein mit Kali zusammenbringen, um so vielleicht diese Reaction (ein Analogon der Reaction von Canizzaro) zu einer quantitativen zu gestalten; auch möchte ich, wenn sich so die Oxysäure in guter Ausbeute gewinnen lässt, sie noch zum Gegenstand eines eingehenderen Studiums machen.

III. Es ist nicht einzusehen, warum in der Reaction II die Reduction gerade durch Isobutyraldehyd erfolgen soll, sie sollte mit Formaldehyd oder Benzaldehyd z. B. ebenso gut gehen, ja vielleicht noch besser. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung.

5 *g* rohes Aldol wurden mit einem kleinen Überschusse an Formalin und Kali in concentriert-wässerig-alkoholischer Lösung zusammengebracht; es trat dabei Erwärmung von 11 auf 19° ein. Nach fünf Tagen wurde mit H_2SO_4 neutralisiert und dann ähnlich wie bei dem Versuche II verfahren; nur wurde die Säure hier begreiflicherweise unter gewöhnlichem Drucke destilliert. Es resultierte ein neutrales Product, welches nach dem Verjagen des Äthers und Wassers im Vacuum (11 *mm*) bei 98° sublimierte (Ausbeute 4 *g*). Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol wurde der Schmelzpunkt zu 127° gefunden; auch der Siedepunkt unter gewöhnlichem Drucke stimmte aufs Glykol. Die extrahierte Säure erwies sich nach ihrem Siedepunkte 106·5 bis 107° als Ameisensäurehydrat.

Ich behalte mir vor, die Methode der Reduction mit Formalin und Kali auch auf andere Aldole und gewisse Aldehyde, deren Reduction bis jetzt misslang oder schwer gelang, auszudehnen; ferner habe ich noch synthetische Versuche mit dem neuen Aldole im Auge. Darüber soll noch in diesen Heften berichtet werden, wenn sie ein positives Resultat ergeben.

Am Schlusse dieser Abhandlung drängt es mich, Herrn Hofrath Lieben für das lebhafte Interesse, welches er der Arbeit entgegenbrachte, und die mannigfachen Rathschläge, mit denen er mich unterstützte, aufs wärmste und herzlichste zu danken.

Digitized by Google

Über das Verhalten des Uranylacetats und einiger seiner Doppelsalze zu Wasser

von

Josef Zehenter.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Oberrealschule in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1900.)

I. Uranylacetat.

Bevor das Verhalten des Uranylacetats gegenüber Wasser besprochen werden soll, muss erwähnt werden, dass die Beschaffung dieses Salzes im chemisch reinen, insbesonders natronfreien Zustande Schwierigkeiten bereitete, indem das von verschiedenen Orten unter obigem Namen bezogene Präparat nach den vorgenommenen Analysen nur das mehr oder weniger reine Doppelsalz des Uranylacetats mit Natriumacetat war. Ja, selbst die von einer bewährten Firma als »Uranium aceticum puriss.« und als »essigsaures Uranoxyd für analytische Zwecke« (garantiert chemisch rein) erhaltenen Präparate erwiesen sich als Natriumuranylacetat. Die Firma E. Merck in Darmstadt bringt nun, nachdem sie auf diese Verhältnisse aufmerksam gemacht wurde, ein Uranium aceticum puriss. natronfrei in den Handel, welches zu den hier zu beschreibenden Versuchen Verwendung fand. Dasselbe ist vom Natrondoppelsalze dadurch leicht zu unterscheiden, dass es 1. schon bei schwacher Vergrößerung in prismenförmigen Krystallen erscheint, während das Doppelsalz die charakteristischen Tetraeder bildet, und 2. beim Glühen schwarzes Uranoxyduloxyd und nicht gelbes Natriumuranat hinterlässt.

Die Analyse lieferte folgendes Ergebnis:

I. 0·7635 *g* lufttrockene Substanz verloren beim Erwärmen auf 110° 0·069 *g* Wasser; nach dem Glühen über dem Gebläse blieben 0·5029 *g* Uranoxyduloxyd (U_3O_8) zurück.

Digitized by Google

II. 0·4785 *g* der aus Wasser umkrystallisierten Substanz gaben bei 110° 0·041 *g* Wasser ab und lieferten nach dem Glühen über dem Gebläse 0·3165 *g* U_3O_8.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $UO_2(C_2H_3O_2)_2+2H_2O$
	I	II	
$2H_2O$.....	9·04	8·57	8·47
U.....55·91		56·13	56·27

Zur Prüfung des Uranoxyduloxyds auf seine Reinheit, insbesondere auf einen Gehalt an Alkalien, wurde in dem bei Versuch II erhaltenen eine Uranbestimmung nach der von Remelé[1] vorgeschlagenen und von Zimmermann[2] geprüften und als sehr verwendbar bezeichneten Methode vorgenommen. Die Substanz wurde in concentrierter Salzsäure unter Zusatz von ein paar Tropfen Salpetersäure gelöst, die vom Säureüberschuss durch Abdampfen möglichst befreite Lösung mit Ammoniak neutralisiert, mit Schwefelammonium im geringen Überschusse versetzt, auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung der Flüssigkeit, Abscheidung des Schwefels und Schwarzwerden des Niederschlages erwärmt, das Gemenge von Urandioxyd und Schwefel abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und dann durch Glühen über dem Gebläse bis zum constanten Gewichte in Uranoxyduloxyd übergeführt, wobei wieder die gleiche Menge wie oben erhalten wurde. Das Filtrat vom abgeschiedenen Urandioxyd und Schwefel lieferte nach dem Glühen nur Spuren eines Rückstandes, so dass der untersuchte Körper als frei von Verunreinigungen, insbesondere von Natrium anzusehen war.

Bemerkt werde, dass, entgegen den Angaben Wertheims,[3] das Krystallwasser nicht erst bei 275°, sondern, wie die früher angeführten Zahlen beweisen, bereits bei 110° entweicht. Bei 275° findet schon Zersetzung statt, indem der Rückstand fast nur mehr reines Urantrioxyd ist.

---

[1] Zeitschrift für anal. Chemie, *4*, 379.

[2] Lieb. Ann., *213*, 293.

[3] Journal für prakt. Chemie, A. F., *29*, 207.

Digitized by Google

0·6945 *g* der bei 110° getrockneten Substanz wogen nach dem Erhitzen auf 275° 0·5095 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $UO_2(C_2H_3O_2)_2$
UO_3	73·36	73·78

Eine Löslichkeitsbestimmung des hier vorliegenden Uranylacetats ergab, dass je 100 Theile Wasser bei 15° C. 7·694 *g* Salz zu lösen vermögen; das specifische Gewicht, gemessen in Benzol bei 15° C., lieferte die Zahl 2·893.

Über das Verhalten des Uranylacetats zu Wasser findet sich zunächst eine Angabe von Wertheim[1] ohne Aufführung von Analysendaten, nach welcher das Salz beim Übergießen mit kochendem Wasser »Uranoxydhydrat« fallen lässt, und weiters berichtet Riban,[2] dass eine zweiprocentige wässerige Lösung von Uranylacetat, 100 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 175° erhitzt, krystallisiertes Uranoxydhydrat liefert.

Wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen werden, bedürfen diese Angaben einer Ergänzung, beziehungsweise Richtigstellung. Lässt man eine wässerige Lösung von Uranylacetat in vollkommener Dunkelheit stehen, so findet auch nach längerer Zeit keine Änderung statt. Wirkt jedoch das volle Tageslicht, noch mehr directes Sonnenlicht darauf ein, so tritt bald eine Trübung auf, und nach einiger Zeit setzen sich am Boden des Gefäßes violettbraune Flocken ab, welche unter dem Mikroskope undeutlich krystallinisch erscheinen und nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit kaltem Wasser ihre Farbe bald in eine gelbe umändern, wobei bemerkt werde, dass mit der Abscheidung des obigen Körpers stets eine schwache Gasentwicklung verbunden ist. Derselbe gibt in Salzsäure gelöst die Reactionen der Uranosalze, wenn auch nicht in so ausgesprochener Weise, wie dies Zimmermann in seiner Abhandlung über das Uran[3] angibt. Eine quantitative Analyse

---

[1] Journal für prakt. Chemie, A. F., *29*, 207.

[2] Compt. rend., *93*, 1140.

[3] Lieb. Ann., *216*, 10.

Digitized by Google

der violettbraunen Flocken konnte wegen ihrer außerordentlich leichten Zersetzbarkeit beim Trocknen (selbst Trocknen im möglichst luftfreien Wasserstoffstrome führte zu keinem Ziele) nicht sicher durchgeführt werden, und musste man sich begnügen, festzustellen, dass der Körper nicht organischer Natur ist und dass das beim Liegen an der Luft sich bildende Umänderungsproduct aus Uranylhydroxyd besteht.

0·2466 *g* der bei 120° getrockneten Substanz gaben bei schwacher Rothglut 0·016 *g* Wasser ab; der Rückstand, stark geglüht, lieferte 0·2275 *g* U_3O_8.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $UO_2(OH)_2$	Gefunden
H_2O	5·90	6·49
U	78·39	78·30

Es wird also die bei der Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine wässerige concentrierte Lösung von Uranylacetat sich bildende Abscheidung Uranohydroxyd oder vielleicht Uranoxydoxydulhydrat sein, was auch zum Theile mit der Beobachtung Ebelmens[1] übereinstimmt, der aus dem Uranyloxalat auf ähnliche Weise zuerst das letztere der beiden obgenannten Hydrate und schließlich Uranylhydroxyd erhielt, welches sich noch in der Lösung bildete, eine Beobachtung, die hier nicht gemacht wurde, indem da die Bildung des Uranylhydroxyds aus den violettbraunen Flocken erst beim Liegen an der Luft erfolgte.

Lässt man nun eine gesättigte Lösung von Uranylacetat durch längere Zeit unter öfterem Umschütteln im Halbdunkel stehen, so scheidet sich nach und nach ein deutlich krystallinischer, gelber Niederschlag ab, der in Wasser nur mehr wenig löslich ist und zur Untersuchung abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Unter dem Mikroskope bei 450-facher Vergrößerung betrachtet, stellt er einheitlich aussehende Krystalle von meist prismatischer Form dar, die dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen. Kaltes Wasser wirkt auf

[1] Journal für prakt. Chemie, A. F., *27*, 385.

Digitized by Google

dieselben nicht ein, wohl aber heißes Wasser, das eine Gelbfärbung und Änderung des Aussehens der Krystalle hervorruft. Kalilauge färbt sie dunkelgelb, ohne sie zu lösen, leicht werden sie von Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und heißer Essigsäure gelöst, in Alkohol sind sie unlöslich. Die quantitative Analyse ergab das Resultat, dass der ausgeschiedene Körper ein basisches Uranylacetat von der Zusammensetzung

$$UO_2(C_2H_3O_2)_2 + UO_2(OH)_2 + 3^1/_2 H_2O$$

darstellt, wie die folgenden Zahlen beweisen:

I. 0·5678 *g* lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen auf 150°, wobei sich die Farbe des Körpers von schwefelgelb in goldgelb änderte, 0·0482 *g* Wasser ab. Der so getrocknete Körper lieferte bei der Elementaranalyse 0·051 *g* H_2O und 0·1335 *g* CO_2. Der Rückstand gab nach starkem Glühen über dem Gebläse 0·4254 *g* U_3O_8.

II. 0·8071 *g* lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen auf 150° 0·0696 *g* Verlust und hinterließen nach dem Erhitzen über dem Gebläse 0·603 *g* U_3O_8.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + UO_2(OH)_2 + 3^1/_2 H_2O$	Gefunden I	Gefunden II
$3^1/_2 H_2O$ ...	8·32	8·49	8·62

	Berechnet für $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + UO_2(OH)_2$	Gefunden I	Gefunden II
C	6·91	7·01	—
H	1·16	1·10	—
U	68·91	69·48	69·39

Anders verhält sich eine wässerige Lösung von Uranylacetat, wenn man selbe am Rückflusskühler kocht. Sehr verdünnte Lösungen zeigen keine Zersetzung, erst bei zehn- und mehrprocentigen Lösungen findet unter heftigem Stoßen die Abscheidung eines schwefelgelben Pulvers statt. Ein ähnliches Resultat ergibt sich auch, wenn man die Salzlösung am Wasserbade abdampft, wobei mit der Zunahme der Concentration

Digitized by Google

auch die Menge des sich ausscheidenden Körpers wächst und das lästige Stoßen vermieden wird.

Das in dem einen oder anderen Falle abgeschiedene gelbe Pulver wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagierte und keine Reaction auf Uran mehr gab. Der Körper stellt, bei 320-facher Vergrößerung betrachtet, einheitlich aussehende Prismen dar, welche, wenn sie durch Kochen der Salzlösung am Rückflusskühler gebildet waren, besser ausgebildet erschienen, als wenn dieselben durch Abdampfen der Lösung erhalten wurden. In Wasser, Alkohol und Äther ist die Substanz fast unlöslich, leicht löslich hingegen in Essigsäure, Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure. Kalilauge zersetzt den Körper unter Bildung von Kaliumuranat. Die Ausbeute betrug bei der Gewinnung durch Kochen am Rückflusskühler 25%, durch Eindampfen fast 80% des angewendeten Uranylacetats.

Die quantitative Untersuchung lieferte folgendes Ergebnis:

I. 0·5485 *g* lufttrockene Substanz, welche, auf 150° erhitzt, keinen Gewichtsverlust zeigten, gaben bei der Verbrennung 0·096 *g* CO_2 und 0·055 *g* H_2O.

II. 0·454 *g* derselben Substanz hinterließen nach dem Glühen über dem Gebläse 0·382 *g* U_3O_8.

III. 0·4524 *g* lieferten bei der Elementaranalyse 0·0735 *g* CO_2, 0·0445 *g* H_2O und 0·3819 *g* U_3O_8.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $UO_2(C_2H_3O_2)_2+2UO_2(OH)_2$
	I	II	III	
C	4·77	—	4·43	4·79
H	1·12	—	1·10	1·01
U	—	71·41	71·66	71·81

Die erhaltenen Zahlen stimmen also für ein basisches Uranylacetat von der Formel $UO_2(C_2H_3O_2)_2+2UO_2(OH)_2$.

Eine ähnliche Zersetzung, wenn auch nur in sehr geringem Maße, scheint die wässerige Lösung von Uranylacetat bereits beim Einengen im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur zu erleiden.

Digitized by Google

Nachdem so das Verhalten des hier erwähnten Salzes bei gewöhnlichem Drucke festgestellt war, wurden auch Versuche bei höherem Drucke unternommen. 4 *g* Uranylacetat wurden möglichst rasch in 10 *cm*³ heißem Wasser gelöst, eine geringe Ausscheidung abfiltriert und die Lösung durch 6 Stunden im zugeschmolzenen Glasrohre auf 140° erhitzt. Es scheidet sich eine gelbe pulverige Masse ab, welche nach dem Abfiltrieren und Auswaschen dasselbe Aussehen und dieselben Eigenschaften zeigte wie das oben beschriebene basische Salz.

0·3987 *g* lufttrockene Substanz gaben, auf 150° erhitzt, keinen Gewichtsverlust, bei stärkerem Erhitzen zeigte sich deutlicher Acetongeruch, und nach dem Glühen über dem Gebläse blieben 0·3357 *g* U_3O_8 zurück.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $UO_2(C_2H_3O_2)_2+2UO_2(OH)_2$
U.....	71·46	71·81

Die Ausbeute war schlecht; es wurden nur 10% des ursprünglich verwendeten Salzes umgewandelt.

Ein ähnliches Resultat, wie es beim Erhitzen einer 40procentigen Lösung erhalten wurde, lieferte auch eine 10procentige Lösung. Erst als entsprechend den Angaben Ribans eine zweiprocentige Lösung zur Anwendung kam, schied sich ein gelbes Pulver ab, das unter dem Mikroskope ein anderes Aussehen als das basische Salz zeigte und bei der Analyse Zahlen für ein Uranylhydroxyd ergab. Erwähnt werde, dass die Lösung bloß durch 8 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt wurde und nicht, wie Riban that, 100 Stunden auf 175°. Beim Erhitzen auf 170 bis 180° trat fast stets Explosion der Versuchsröhren ein.

Fasst man die hier angeführten Ergebnisse nochmals kurz zusammen, so geht daraus hervor, dass wässerige Lösungen von Uranylacetat sich in vollständiger Dunkelheit nicht zersetzen; bei Einwirkung des Sonnenlichtes bildet sich wahrscheinlich Uranohydroxyd oder Uranoxydoxydulhydrat, beim Stehen gesättigter Lösungen im gedämpften Tageslichte wird ein basisches Uranylacetat von der Formel

Digitized by Google

$$UO_2(C_2H_3O_2)_2 + UO_2(OH)_2 + 3^1/_2\,H_2O$$

erzeugt, während sich beim Kochen am Rückflusskühler oder Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade, entgegen den Angaben Wertheims, ein basisches Salz von der Zusammensetzung $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2UO_2(OH)_2$ bildet. Letzteres Salz entsteht auch bei Behandlung concentrierterer Lösungen von Uranylacetat bei erhöhtem Drucke und erhöhter Temperatur. Erst beim Erhitzen sehr verdünnter Lösungen wird Uranylhydroxyd erhalten, was, wie erwähnt, bereits von Riban festgestellt wurde. Es kann also, wie aus Vorstehendem folgt, ein allmählicher Übergang des neutralen Uranylacetats in Uranylhydroxyd beobachtet werden.

II. Kaliumuranylacetat.

Nachdem das im Handel vorkommende Uran. Kal. aceticum sich nicht als genügend rein erwies, wurde obiges Salz aus reinem Uranylacetat und Kaliumacetat in der bekannten Weise dargestellt. Es stimmte in seinem Aussehen mit den vorhandenen Angaben überein und gab bei der Analyse Zahlen, welche einem Salze von der Formel $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + KC_2H_3O_2 + ^1/_2\,H_2O$ entsprechen.

I. 0·4702 *g* lufttrockener Substanz lieferten bei 110° 0·0079 *g* Wasser und nach dem Glühen 0·3168 *g* Kaliumuranat, welche 0·2685 *g* U_3O_8 und 0·0844 *g* K_2SO_4 gaben.

II. 0·418 *g* lufttrockener Substanz entließen bei 110° 0·006 *g* Wasser und gaben bei der Verbrennung 0·073 *g* H_2O und 0·22 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + KC_2H_3O_2 + ^1/_2\,H_2O$
	I	II	
$^1/_2H_2O$	1·68	1·44	1·81
C	—	14·35	14·50
H	—	1·96	1·83
U	48·47	—	48·21
K	8·06	—	7·88

Digitized by Google

Die in der Literatur vorgefundenen Angaben über den Krystallwassergehalt rühren von Wertheim[1] und von Rammelsberg[2] her und sprechen für 1 Molecül Krystallwasser, während obige Zahlen mit Sicherheit auf $^1/_2$ Molecül deuten. Erwähnt werde, dass die oben analysierten Proben nicht im Mindesten verwittert aussahen und auch beim längeren Liegen an der Luft sich nicht veränderten. Das specifische Gewicht derselben, bei 15° C. in Benzol gemessen, war 2·396.

Das Verhalten des eben besprochenen Doppelsalzes zu Wasser betreffend, konnten zwei Bemerkungen gefunden werden, die von den oben genannten Autoren stammen, und beide sagen, dass beim Übergießen des Salzes mit heißem Wasser, oder beim Kochen einer kalten Auflösung desselben Kaliumuranat herausfällt, ohne diese Angabe durch eine Analyse zu bestätigen.

Wie die folgenden Versuche beweisen, bilden sich beim Kochen wässeriger Lösungen von Kaliumuranylacetat Polyuranate, und zwar verschiedene, je nachdem die Salzlösung durch längere Zeit am Rückflusskühler gekocht oder einfach auf dem Wasserbade unter öfterem Zusatze von Wasser eingedampft wurde.

Kocht man eine einprocentige Lösung des Doppelsalzes, welche sich, nebenbei bemerkt, beim längeren Stehen am Lichte nicht veränderte, am Rückflusskühler, so scheidet sich bald eine gelbe pulverige Masse aus, die, nachdem das Kochen durch mehrere Stunden andauerte, abfiltriert und mit heißem Wasser so lange gewaschen wurde, bis das Filtrat nicht mehr sauer und mit gelbem Blutlaugensalz nicht mehr auf Uran reagierte. Aus dem Filtrate (ohne das Waschwasser) erhält man beim weiteren Kochen am Rückflusskühler noch eine geringe Menge obigen Körpers; dampft man schließlich das stark sauer reagierende Filtrat ein, so scheidet sich zunächst unzersetztes Kaliumuranylacetat und dann beim Einengen im Vacuum Kaliumacetat aus.

Durch das Mikroskop betrachtet stellt das gelbe Pulver einheitlich aussehende Krystalle dar, deren Form in kleineren

[1] Journal für prakt. Chemie, A. F., *29*, 207.

[2] Sitzb. der preuss. Akademie der Wissensch., Jahrg. 1884, *2*, 857.

Digitized by Google

Stücken rundlich, in größeren sechsseitig erscheint und auf ihrer Oberfläche meist zierliche Zeichnungen zeigen.

In kaltem und heißem Wasser ist der Körper fast unlöslich, schwer löslich in kalter, leicht löslich in heißer Essigsäure, in verdünnter Schwefelsäure, in Salz- und Salpetersäure, unlöslich in Kalilauge, Alkohol und Äther.

Die quantitative Untersuchung lieferte folgendes Ergebnis:

I. 0·5768 *g* lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0·0286 *g* Wasser, bei weiterem Erhitzen auf 300 bis 400° 0·021 *g*, so dass der Gesammtverlust 0·0496 *g* betrug. Der Rückstand lieferte, nach der früher erwähnten Methode untersucht, 0·483 *g* U_3O_8 und 0·049 *g* K_2SO_4.
0·485 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·4105 *g* U_3O_8 und 0·043 *g* K_2SO_4.

III. 0·9586 *g* lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0·044 *g* und beim weiteren vorsichtigen Erhitzen zur ganz schwachen Rothglut 0·046 *g* (Gesammtverlust = 0·09 *g*). Der Rückstand ergab 0·8066 *g* U_3O_8 und 0·0781 *g* K_2SO_4.

Die erhaltenen Zahlen stimmen, wie folgende Zusammenstellung lehrt, für ein Kaliumpolyuranat von der Formel $K_2O.6UO_3+10H_2O$; von den 10 Molecülen Wasser entweichen 5 bei 110°, der Rest über 300° bis zur ganz schwachen Rothglut.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $K_2O.6UO_3+10H_2O$	Gefunden		
		I	II	III
$10H_2O$	9·01	8·60	—	9·39
U	71·87	71·22	71·83	71·42
K.....	3·92	3·81	3·98	3·66

Bei 110° entweichen 5 Molecüle Wasser.

	Berechnet für $(K_2O.6UO_3+5H_2O)+5H_2O$	Gefunden	
		I	II
$5H_2O$	4·51	4·96	4·59

Digitized by Google

Es hat sich also beim Kochen einer wässerigen Lösung von Kaliumuranylacetat am Rückflusskühler ein mit 10 Molecülen Wasser krystallisierendes Kaliumhexauranat gebildet.

Drenckmann[1] hat ein ähnliches Uranat auf trockenem Wege durch Einwirkung von überschüssigem Kaliumchlorid auf Uranylsulfat bei Schmelztemperatur und Auslaugen der Schmelze mit Wasser dargestellt, welches sich aber von dem hier beschriebenen 1. durch seine Krystallform, 2. durch seinen Gehalt an Krystallwasser (6 Molecüle) und 3. soweit sich dies aus den vorhandenen Daten beurtheilen lässt, auch durch sein Verhalten beim Erhitzen über dem Gebläse unterscheidet. Während der Drenckmann'sche Körper durch Glühen bis zur Weißglut eine silbergraue Farbe annehmen soll und dabei eine Gewichtsabnahme erfährt, welche darauf schließen lässt, »dass alles Uranoxyd in demselben in schwarzes Uranoxydoxydul übergeführt sei«, ist das Verhalten des aus dem Kaliumuranylacetate gewonnenen Hexauranates ein ganz anderes. Dasselbe nimmt eine dunkelolivengrüne Färbung an, der Gewichtsverlust ist viel geringer, ein Theil des Glührückstandes ist in 20procentiger Essigsäure mit einer gelben Färbung leicht löslich, während der zurückbleibende schwarze Antheil selbst in concentrierter Salzsäure schwer löslich ist. Derselbe erwies sich bei der Untersuchung als reines Uranoxyduloxyd, während die Untersuchung des in Essigsäure Gelösten für Uran und Kalium Zahlen lieferte, welche für das später zu besprechende Kaliumtetrauranat stimmen. Auf Grund dieser Daten dürfte der beim starken Erhitzen des wasserfreien Kaliumhexauranates vor sich gehende Vorgang durch folgende Gleichung auszudrücken sein: $3[K_2O.6UO_3] = 3[K_2O.4UO_3]+2U_3O_8+O_2$; daraus berechnen sich aus je 100 Theilen $K_2O.6UO_3$ 68·39 Theile $K_2O.4UO_3$, 31·02 Theile U_3O_8 und 0·59 Theile O. Der Versuch lieferte 31·19 Theile U_3O_8 und 0·79 Theile O, sowie durch Berechnung aus der Differenz 68·02 Theile $K_2O.4UO_3$. Eine genaue Wiederholung der Drenckmann'schen Versuche soll Aufklärung über die hier obwaltenden Unterschiede zwischen den zwei bis auf den Krystallwassergehalt gleich zusammengesetzten Körpern bringen.

[1] Zeitschrift für die ges. Naturwissensch., *17*, 149.

Digitized by Google

Dampft man eine wässerige Lösung von Kaliumuranylacetat unter öfterem Wasserzusatz so lange ab, bis das Wasser nicht mehr sauer reagiert, dann bleibt ein gelber pulveriger Rückstand, der nach dem Auswaschen mit heißem Wasser unter dem Mikroskope ein ähnliches Aussehen zeigt, wie das vorhin beschriebene Kaliumhexauranat, und auch sonst ähnliche qualitative Eigenschaften aufweist. Die quantitative Untersuchung ergab jedoch Zahlen, welche für ein 5 Molecüle Wasser enthaltendes Kaliumtetrauranat stimmen.

I. 0·5555 *g* lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen zur schwachen Rothglut 0·0425 *g*; der Rückstand lieferte 0·4690 *g* U_3O_8 und 0·0677 *g* K_2SO_4.

II. 0·6282 *g* lufttrockene Substanz verloren, auf 110° erhitzt, 0·0162 *g*, zur schwachen Rothglut erhitzt 0·028 *g*, im ganzen 0·0442 *g*. Der Rückstand gab 0·5314 *g* U_3O_8 und 0·0846 *g* K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $K_2O.4UO_3+5H_2O$	Gefunden I	Gefunden II
$5H_2O$.....	6·75	7·65	7·03
U	71·80	71·66	71·79
K	5·87	5·47	6·05

Bei 110° entweichen 2·58% Wasser, was 2 Molecülen entspricht; $K_2O.4UO_3+5H_2O$ verlangt für $2H_2O$ 2·70%; der Rest an Wasser entweicht erst bei schwacher Rothglut. Beim Erhitzen über dem Gebläse scheint das Kaliumtetrauranat viel beständiger als das Hexauranat zu sein; erst nach langem Glühen färben sich insbesondere die an der Wand des Platintiegels anliegenden Theile der Substanz dunkelgrün, während der größere Theil derselben in der Hitze eine rothe Farbe zeigt, die beim Erkalten wieder gelb wird.

Es haben sich also bei der Einwirkung des Wassers auf Kaliumuranylacetat zwei krystallisierte Polyuranate gebildet, und zwar beim Kochen am Rückflusskühler ein Kaliumhexauranat, beim Abdampfen am Wasserbade Kaliumtetrauranat,

Digitized by Google

woraus hervorgeht, dass die bezüglichen Angaben von Wertheim und Rammelsberg einer Richtigstellung bedürfen.

III. Natriumuranylacetat.

Über das Verhalten dieses Salzes zu Wasser konnten in der Literatur keine eingehenderen Daten gefunden werden, nur Zimmermann,[1] der das Salz zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung des Urans darstellte, bemerkt, dass beim Kochen von wässerigen Lösungen desselben sich basische Uranacetate ausscheiden, ohne dafür analytische Belege zu bringen, ja, er glaubt, dass bereits directes Sonnenlicht auf Natriumuranylacetat zersetzend wirkt.

Bei den hier angestellten Versuchen, für welche das obige Salz vorher genau auf seine Reinheit geprüft wurde, ergab sich zunächst das Resultat, dass eine kaltgesättigte Lösung auch nach monatelangem Stehen im zerstreuten Tageslichte bei Zimmertemperatur keine Änderung zeigte. Erwärmt man jedoch die Lösung, so beginnt bald die Abscheidung eines schwefelgelben Pulvers, welches sich nach einiger Zeit zu Boden setzt und beim Aufschütteln einen schönen glimmerartigen Schimmer zeigt.

Zur Gewinnung dieses Körpers wurde die Salzlösung am Rückflusskühler durch mehrere Stunden gekocht, und zeigte es sich dabei, dass die Concentration der Lösung von Einfluss auf die Ausbeute ist. So betrug die Abscheidung, erhalten beim Kochen einer einprocentigen Lösung, ungefähr 50% der angewandten Salzmenge, während eine fünfprocentige Lösung nur 20% lieferte. In der Regel wurden 10 *g* Natriumuranylacetat in 1000 cm^3 Wasser gelöst und am Rückflusskühler durch 6 bis 8 Stunden gekocht, die abgeschiedene Substanz abfiltriert und mit heißem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser weder saure Reaction, noch Urangehalt mehr erkennen ließ. Das stark sauer reagierende Filtrat, ausschließlich der Waschwässer, lieferte beim weiteren Kochen nur mehr einen geringen Niederschlag; beim Einengen desselben schied

[1] Lieb. Ann., *232*, 273.

Digitized by Google

sich das noch unzersetzte Doppelsalz und aus der letzten Mutterlauge Natriumacetat ab. Ein Versuch, durch starkes Verdünnen des Filtrates und nachheriges Kochen eine neuerliche Abscheidung zu erhalten, fiel negativ aus.

Der herausgefallene schwefelgelbe Körper zeigt auch im getrockneten Zustande einen schönen Glanz, fühlt sich fettig an und stellt, durch das Mikroskop betrachtet, deutliche und einheitlich aussehende Krystalle dar, welche meist sechsseitig, tafelförmig, häufig gekreuzt und beiderseits zugespitzt erscheinen. Sie stellen keine regelmäßigen, sondern mehr in die Länge gezogene Sechsecke dar und zeigen an der Längsseite nicht selten Einbiegungen, was auf Zwillingsbildung schließen lässt. In kaltem und heißem Wasser ist der Körper fast unlöslich, ebenso in Alkohol, Äther, Kalilauge und Ammoniak, leicht löslich in Salz- oder Salpetersäure und beim Erwärmen auch in Schwefel- und concentrierter Essigsäure. Beim Erhitzen ändert sich die gelbe Farbe zuerst in eine rothe, dann in eine braune, schließlich in eine schwarzgraue, ohne dabei den charakteristischen Schimmer einzubüßen. Kohlenstoff konnte nicht nachgewiesen werden, daher die Bildung eines basischen Salzes ausgeschlossen erscheint. Beim Stehen über Schwefelsäure verliert die Substanz Wasser; ist dieses genügend lange geschehen, so tritt im Vacuum und beim Erhitzen bis 150° kein weiterer Verlust ein, erst beim Erhitzen zur Rothglut findet neuerlicher Austritt von Wasser statt.

Die quantitative Untersuchung ergab das folgende Resultat:

I. 0·355 *g* lufttrockene Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0·0235 *g*, beim Erhitzen zur Rothglut weiters 0·018 *g*; der Rückstand lieferte 0·306 *g* U_3O_8 und 0·009 *g* Na_2SO_4.

II. 0·5744 *g* lufttrockene Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0·038 *g*, beim Erhitzen zur Rothglut weiters 0·0265 *g*; der Rückstand lieferte 0·495 *g* U_3O_8 und 0·0125 *g* Na_2SO_4.

Auf 100 Theile lufttrockener Substanz umgerechnet ergibt sich:

Digitized by Google

	I	II
Verlust an Wasser über Schwefelsäure	6·62	6·62
Verlust an Wasser bis zur Rothglut	11·69	11·23
Urangehalt	73·16	73·16
Natriumgehalt	0·82	0·71

Auf die über Schwefelsäure getrocknete Substanz berechnet, erhält man folgende Zahlen:

	I	II
Verlust an Wasser	5·43	4·94
Urangehalt	78·40	78·34
Natriumgehalt	0·88	0·75

Sieht man von dem geringen Natriumgehalte ab, so stimmen diese Versuchsergebnisse am besten für das Uranylhydroxyd $UO_2(OH)_2 + H_2O$, welches für das eine Molecül Krystallwasser 5·57%, für das Krystallwasser einschließlich des Constitutionswassers 11·14 und für Uran 74·02% verlangt. Das wasserfreie Hydroxyd fordert für das Constitutionswasser 5·9 und für Uran 78·39%. Die Bestimmung des Krystallwassers ist etwas schwierig, da schon beim Stehen über Schwefelsäure geringe Mengen von Constitutionswasser fortzugehen scheinen, daher die obigen Zahlen für ersteres zu hoch, für letzteres zu nieder gefunden wurden.

Es wurde auch die Bildung eines Natriumpolyuranates in Betracht gezogen; es war jedoch nicht möglich mit den obigen analytischen Daten eine Formel aufzustellen, so dass die Annahme, es bilde sich beim Kochen einer wässerigen Lösung von Natriumuranylacetat am Rückflusskühler Uranylhydroxyd, als sicherer gelten kann.

Erwähnenswert ist, dass der hier gebildete Körper deutlich und einheitlich krystallinisch erscheint und auf einfache Weise gewonnen wird, was, wie folgende Zusammenstellung lehrt, von den übrigen Bildungsweisen des Uranylhydroxyds zum größten Theile nicht gesagt werden kann. Dasselbe wurde hergestellt von Berzelius[1] durch Erhitzen von Uranylnitrat

[1] Gmelin-Kraut, Handb. der Chemie, 6. Aufl., II. Bd., 2. Abth.

Digitized by Google

und Auskochen des Rückstandes mit Wasser, von Ebelmen[1] durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf Uranyloxalat, von Malaguti[2] durch Abdampfen einer alkoholischen Lösung von Uranylnitrat, von Drenckmann[3] 1. durch Kochen einer Lösung von Uranylammoniumcarbonat und monatelangem Liegenlassen des gebildeten Körpers an der Luft, 2. durch Oxydation von Uranoxyduloxyd mit Kaliumchlorat und Auskochen der Schmelze mit Wasser, von Riban,[4] wie bereits früher erwähnt, durch Erhitzen einer zweiprocentigen Lösung von Uranylacetat auf 175° und von Fischel[5] durch Fällen von Uranylnitrat mit Cyankaliumlösung. Ferner scheint es sich auch durch Einwirkung von Magnesium auf Uranylsalze zu bilden, jedoch lauten die Angaben von Phipson,[6] Commaille[7] und Kern[8] nicht übereinstimmend.

Auch das Natriumuranylacetat verhält sich beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung am Wasserbade anders als beim Kochen am Rückflusskühler, eine Beobachtung, die bereits beim Kaliumdoppelsalze gemacht wurde. Das Erhitzen mit Wasser wurde wieder so lange fortgesetzt, bis die über dem ausgeschiedenen Körper befindliche Flüssigkeit neutral reagierte. Die Abscheidung wurde dann abfiltriert, mit heißem Wasser bis zum Aufhören der Uranreaction ausgewaschen und durch Liegenlassen an der Luft getrocknet. Sie stellt einen pulverförmigen orangegefärbten Körper dar, der, unter dem Mikroskope bei starker Vergrößerung angesehen, deutlich krystallinisch ist, und zwar sind die Krystalle rundliche, seltener sechsseitige Blättchen, die dann ein ähnliches Aussehen zeigen wie die früher beschriebenen Krystalle des Uranylhydroxyds.

In Wasser, Alkohol, Ammoniak, Kalilauge ist der Körper unlöslich, leicht löslich in Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure,

---

[1] Journal für prakt. Chemie, A. F., *27*, 385.
[2] Ebenda, *29*, 231.
[3] Zeitschr. für Naturwissenschaften, *17*, 128.
[4] Compt. rend., *93*, 1140.
[5] Uransäure und deren Salze, Diss. Bern, 1889.
[6] Jahresber. der Chemie, *1864*, 192.
[7] Ebenda, *1866*, 171.
[8] Chem. Centralblatt, *1876*, 579.

Digitized by Google

schwer löslich selbst bei anhaltendem Kochen in concentrierter Essigsäure. Beim Erhitzen nimmt derselbe zunächst eine braungelbe, schließlich eine schmutzig gelbgraue Farbe an. Beim Stehen über Schwefelsäure verliert die Substanz Wasser; ist dieses genügend lange geschehen, so findet beim Trocknen im Vacuum oder bei 100° nur geringe Abnahme mehr statt, erst beim Erhitzen zur Rothglut tritt eine weitere Menge Wasser aus. Die Ausbeute betrug 60% der angewendeten Salzmenge.

Die quantitative Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·8128 *g* lufttrockene Substanz verloren bis 100° erhitzt 0·0195 *g* Wasser, bei weiterem Erhitzen bis zur Rothglut 0·0270 *g*, im ganzen also 0·0465 *g*. Der Rückstand lieferte 0·7200 *g* U_3O_8 und 0·0790 *g* Na_2SO_4.

II. 0·62 *g* lufttrockene Substanz verloren bis 100° erhitzt 0·012 *g*, bei weiterem Erhitzen bis zur Rothglut 0·0225 *g*, im ganzen also 0·0345 *g*. Der Rückstand lieferte 0·5545 *g* U_3O_8 und 0·061 *g* Na_2SO_4.

Die erhaltenen Zahlen stimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt, für ein Natriumpentauranat von der Formel $Na_2O.5UO_3+5H_2O$.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
$5H_2O$	5·67	5·72	5·56
U	75·33	75·20	75·90
Na	2·90	3·16	3·19

Bei 100° treten 2 Molecüle Wasser aus, dafür berechnen sich 2·27%, gefunden wurden 2·39% und 1·94%. Es hat sich mithin beim Kochen des Natriumuranylacetats am Rückflusskühler Uranylhydroxyd, beim Abdampfen der wässerigen Lösung Natriumpentauranat gebildet.

IV. Ammoniumuranylacetat.

Da das im Handel vorkommende Salz sich nicht genügend rein erwies, wurde dasselbe durch Fällen einer heißen Lösung von Uranylacetat mit Ammoniumcarbonat, Auflösen des entstandenen Niederschlages in Essigsäure und Einengen zur

Digitized by Google

Krystallisation nach den Angaben Wertheims[1] dargestellt, wobei stets das auch von Rammelsberg[2] beschriebene krystallwasserfreie Salz von der Zusammensetzung $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + NH_4C_2H_3O_2$ und dem specifischen Gewichte 2·219, gemessen in Benzol bei 15° C., erhalten wurde.

Über das Verhalten zu Wasser konnte nur eine von Wertheim herrührende Angabe gefunden werden, welche sagt, dass das Salz in Wasser leicht löslich sei und sich beim Kochen damit nicht zersetzt.

Die hier angestellten Versuche lehrten aber, dass diese Angabe nicht richtig ist, und eine wässerige Lösung von Ammoniumuranylacetat schon nach kurzem Erhitzen eine gelbe, pulverige Masse abscheidet. Zur genauen Feststellung dieses Verhaltens wurde eine einprocentige Lösung des erwähnten Salzes durch mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, der ausgeschiedene Körper abfiltriert, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Uranreaction gewaschen und getrocknet.

Unter dem Mikroskope betrachtet, stellt er kleine, rundliche, mit einem Randstreifen versehene Körnchen dar, welche, wenn besser ausgebildet, sechsseitige Krystallblättchen erkennen lassen. In kaltem wie in heißem Wasser, sowie in Laugen ist der Körper unlöslich, leicht löslich dagegen in Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure.

Bei der Analyse lieferte die Substanz folgendes Ergebnis:

I. 0·4482 *g* lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen auf 120° 0·0256 *g* H_2O ab und lieferten nach dem Glühen über dem Gebläse 0·3896 *g* U_3O_8.

II. 0·4960 *g* lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen auf 120° 0·0256 *g* H_2O ab und lieferten beim Glühen über dem Gebläse 0·4324 *g* U_3O_8.

III. 0·3218 *g* der bei 120° getrockneten Substanz lieferten nach dem Auflösen in Salzsäure, Behandeln mit Platinchlorid und Glühen des erhaltenen Niederschlages 0·0310 *g* Pt, entsprechend 0·00575 *g* NH_4.

---

[1] Journal für prakt. Chemie, A. F., *29*, 207.

[2] Sitzb. der preuss. Akademie der Wissensch., Jahrg. *1884*, 2, 857.

Digitized by Google

IV. 0·5986 *g* lufttrockene Substanz in gleicher Weise behandelt gaben 0·0475 *g* Pt, entsprechend 0·0088 *g* NH_4.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $[(NH_4)_2U_6O_{19}+4H_2O]+6H_2O$	Gefunden			
		I	II	III	IV
$6H_2O$.	5·52	5·71	5·16	—	—
NH_4 ..	1·85	—	—	1·68	1·47
U.....	73·42	73·78	73·99	—	—

Versucht man den Körper $(NH_4)_2U_6O_{19}+4H_2O$ durch stärkeres Erhitzen vom Wasser zu befreien, so findet bereits Abspaltung von Ammoniak statt; bei schwacher Rothglut, noch mehr bei starker Rothglut, geht vollständige Zersetzung unter Hinterlassung von U_3O_8 vor sich. Der Verlust, der bei der Zersetzung nach der Gleichung

$$(NH_4)_2U_6O_{19}+4H_2O = 5H_2O+2NH_3+O_2+2U_3O_8$$

eintritt, beträgt berechnet 8·45%, während durch den Versuch 8·08 und 7·98% gefunden wurden. Es hat sich also beim Kochen des Ammoniumuranylacetats ein Ammoniumhexauranat von der Zusammensetzung $(NH_4)_2O.6UO_3+10H_2O$ gebildet.

Zur Analyse dieser Verbindung wäre zu bemerken, dass die Bestimmung des Ammoniaks durch Kochen mit Kalilauge zu keinem günstigen Resultate führte; erst als das Ammoniak in der oben erwähnten Weise bestimmt wurde, konnten gleichmäßige Zahlen erhalten werden, eine Beobachtung, die auch von Delffs[1] bei Gelegenheit der Analyse des Ammoniumuranylcarbonates gemacht wurde.

Die Ausbeute an dem Körper betrug 30 bis 40% des angewendeten Doppelsalzes. Beim Abdampfen einer wässerigen Lösung desselben bildet sich das gleiche Product, nur scheint dieses weniger rein zu sein.

Erwähnt möge hier die Arbeit von Drenckmann[2] werden, welcher durch Kochen einer Lösung von kohlensaurem Uran-

[1] Pogg. Ann., *55*, 233. Vergl. auch Rose, Pogg. Ann., *46*, 355.

[2] Zeitschr. für Naturwissenschaften, *17*, 113.

Digitized by Google

oxyd-Ammoniak einen Körper erhielt, der von Arfvedson[1] als Uranoxyd mit etwas Ammoniak und Kohlensäure, von Peligot[2] als Uranoxyd-Ammoniak, von Ebelmen[3] als Uranoxydhydrat mit 2% Ammoniak aufgefasst wurde, welch' letztere Auffassung Drenckmann in oberwähnter Arbeit bestätigte und die Beobachtung hinzufügte, dass der Körper nach langem Liegen an der Luft keine Reaction auf Ammoniak mehr zeigte und Zahlen für reines Uranoxydhydrat lieferte.

Bei dem hier beschriebenen Producte konnte eine Verminderung des allerdings verhältnismäßig geringen Ammoniakgehaltes selbst nach fünfmonatlichem Liegen an der Luft nicht wahrgenommen werden, daher auch die Annahme der Bildung von Uranylhydroxyd beim Kochen einer wässerigen Lösung von Ammoniumuranylacetat ausgeschlossen erscheint.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit lässt sich der Schluss ziehen, dass Uranylacetat und die erwähnten Doppelsalze desselben durch Wasser zerlegt werden, und zwar mit Ausnahme des Ammoniumdoppelsalzes verschieden, je nach der Art der Einwirkung. Beim Uranylacetat selbst spielt das Licht und der Sättigungsgrad eine Rolle, das Kalium- und Natriumsalz erleiden wieder verschiedene Änderungen, je nachdem die Reaction durch Kochen am Rückflusskühler oder durch bloßes Eindampfen am Wasserbade herbeigeführt wird. Die Ursache dürfte darin zu suchen sein, dass im ersteren Falle die gebildete Essigsäure nicht entweicht, während im zweiten Falle das entgegengesetzte eintritt und eine neutrale Flüssigkeit zurückbleibt.

Durch die Bildung von krystallisierten Polyuranaten wurde die bereits von Zimmermann[4] ausgesprochene und bewiesene Annahme, dass im Hinblicke auf die Stellung des Urans im Mendeljeff'schen Systeme, ähnlich wie bei Chrom, Molybdän und Wolfram krystallisierte Chromate, Molybdate und Wolframate, auch beim Uran analoge Verbindungen existieren

[1] Pogg. Ann., *1*, 245.

[2] Journal für prakt. Chemie, A. F., *24*, 442.

[3] Desgleichen, A. F., *27*, 385.

[4] Lieb. Ann., *213*, 285.

Digitized by Google

können, neuerdings bestätigt. Die Constitution der Polyuranate dürfte eine ähnliche sein, wie sie für die Polychromate angenommen wird.

Weitere Versuche sollen das Verhalten einiger anderer Uranyldoppelsalze zu Wasser feststellen. Aufmerksam werde noch darauf gemacht, dass bei den hier durchgeführten Berechnungen die Atomgewichtszahlen, wie sie die Commission der deutschen chemischen Gesellschaft vor einiger Zeit[1] aufstellte, zugrunde gelegt wurden.

[1] Berl. chem. Ber., *1898*, 2761.

Digitized by Google

V. SITZUNG VOM 8. FEBRUAR 1900.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. XXI, Heft 1 (Jänner 1900).

Der Secretär, Herr Hofrath V. v. Lang, bringt die folgende vom k. und k. Ministerium des k. und k. Hauses und des Äußern an das hohe Curatorium der kaiserlichen Akademie gerichtete Note zur Kenntnis:

Seine k. und k. Apostolische Majestät haben auf Grund eines vom k. und k. Ministerium des Äußern erstatteten allerunterthänigsten Vortrages mit Allerhöchster Entschließung vom 20. Jänner d. J. dem Großindustriellen und Dampfschiffahrtsbesitzer in Stockholm F. G. Althainz das Comthurkreuz, dem Schiffsmakler in Stockholm Emil R. Boman und dem schwedischen Schiffscapitän E. Rosengren das Ritterkreuz des Franz Josef-Ordens und dem schwedischen ersten Steuermann W. Olsson das goldene Verdienstkreuz, schließlich dem Native-Assistent des Gouverneurs von Aden, Mohammed Salih Gaafar, welcher der im vorigen Jahre zur Erforschung von Südarabien und Sokotra unter Leitung des k. k. Universitäts-Professors Dr. D. H. Müller unternommenen österreichischen wissenschaftlichen Expedition wesentliche Dienste geleistet hat, das Ritterkreuz des Franz Josef-Ordens allergnädigst zu verleihen geruht.

Herr Dr. E. Palla spricht für die Bewilligung der Subvention zu einer wissenschaftlichen Reise nach Buitenzorg im Jahre 1900 den Dank aus.

Das c. M. Herr Prof. K. Exner in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Zur Beziehung zwischen den atmosphärischen Strömungen und der Scintillation«.

Digitized by Google

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann übersendet eine im III. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit: »Über Chlor-*m*-Phenylendiamin«, von Dr. Paul Cohn und Dr. Armin Fischer.

Das w. M. Herr Oberbergrath Edm. v. Mojsisovics überreicht zwei für die »Mittheilungen der Erdbeben-Commission« in den Sitzungsberichten bestimmte Arbeiten, und zwar:

XV. »Bericht über Erdbebenbeobachtungen in Kremsmünster«, von Prof. P. Franz Schwab, Referenten der Erdbeben-Commission.

XVI. »Bericht über das niederösterreichische Beben vom 11. Juni 1899«, von Prof. Dr. Franz Noë, Referenten der Erdbeben-Commission.

Das w. M. Herr Hofrath L. Boltzmann legt die folgenden im physikalischen Institute der Universität Innsbruck ausgeführten Experimentaluntersuchungen vor:

1. »Untersuchungen über permanente Magnete. III, Studien über die Constanz permanenter Magnete«, von Herrn Prof. Dr. Ignaz Klemenčič in Innsbruck.
2. »Über die Änderung des Momentes eines Magnetes durch Erschütterung, sowie durch Abreißen und Abziehen von weichem Eisen«, von Herrn Karl Krüse.
3. »Über die Abhängigkeit des Temperaturcoefficienten eines Magnetes vom Momente«, von Herrn Max Prodinger.
4. »Über eine neue Methode zur Bestimmung von Geschossgeschwindigkeiten«, von Herrn Dr. Michael Radaković.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Observatoires de Paris, 20 cartes photographiques du ciel.

Digitized by Google

VI. SITZUNG VOM 15. FEBRUAR 1900.

Herr G. Alexander in Wien dankt für die ihm zur Fortsetzung und Beendigung seiner wissenschaftlichen Arbeit: »Über Entwicklung und Bau der Pars inferior labyrinthi der Säugethiere« gewährte Subvention.

Der Secretär, Herr Hofrath V. v. Lang, legt eine Abhandlung von Herrn k. und k. Generalmajor Karl Kržiwanek in Innsbruck vor, betitelt: »Die Ursache der Präcession«.

Das w. M. Herr Hofrath J. Hann übersendet eine Abhandlung von Herrn Prof. Dr. Paul Czermak in Innsbruck, betitelt: »Zur Structur und Form der Hagelkörner«.

Dr. L. Réthi legt eine im physiologischen Institute zu Wien durchgeführte Untersuchung vor, betitelt: »Experimentelle Untersuchungen über die Luftströmung in der normalen Nase, sowie bei pathologischen Veränderungen derselben und des Nasenrachenraumes«.

Das w. M. Herr Oberbergrath Edm. v. Mojsisovics legt namens der Erdbeben-Commission für die »Mittheilungen« dieser Commission in den Sitzungsberichten eine Arbeit des Herrn Ed. Mazelle, Referenten der Erdbeben-Commission in Triest, vor. Dieselbe führt den Titel: »Erdbebenstörungen zu Triest, beobachtet am Rebeur-Ehlert'schen Horizontalpendel vom 1. März bis Ende December 1899«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Sigm. Exner legt eine im physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien von Dr. L. Mader (derzeit in München) ausgeführte Untersuchung vor, welche den Titel trägt: »Mikrophonische Studien am

Digitized by Google

schalleitenden Apparate des menschlichen Gehörorganes«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Prof. Dr. Konrad Natterer: »Über Bronzen aus Ephesus«.

Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht ferner eine Abhandlung von Dr. Ad. Jolles: »Zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure, besonders im Harn«.

Das w. M. Herr Prof. K. Grobben überreicht die von Herrn Dr. A. Voeltzkow in Straßburg ihm zur geschenkweisen Übergabe an die kaiserliche Akademie übermittelten bisher erschienenen fünf Lieferungen seines Reisewerkes: »Wissenschaftliche Ergebnisse der Reisen in Madagaskar und Ostafrika in den Jahren 1889 bis 1895«, welches in den Abhandlungen der Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft zu Frankfurt a. M. publiciert wird.

Derselbe theilt mit, dass sich Herr Dr. A. Voeltzkow bereit erklärt hat, auch die folgenden Lieferungen dieses Werkes der kaiserlichen Akademie zu übersenden.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Candargy P. C., Communication universelle à messieurs les savants de notre planète. Athènes, 1899. 8°.

Haberlandt G., Briefwechsel zwischen Franz Unger und Stephan Endlicher. Mit Porträts und Nachbildungen zweier Briefe. Berlin, 1899. 8°.

Digitized by Google

Über Bronzen aus Ephesus

von

Prof. Dr. **Konrad Natterer.**

Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Hofrathes Ad. Lieben.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1900.)

Eine mir aus zweiter Hand zugekommene Bronzeplatte besaß bei 1 bis 3 *mm* Dicke nahezu halbe Handgröße und war auf der einen Seite blank gefeilt. Die dünne Oxydschichte der anderen, rauhen Seite wurde mit einem Stahlmeißel abgeschabt. Beim Zerkleinern mittels einer Zange zeigte sich ein grauer, ziemlich feinkörniger Bruch.

5·7248 *g* gaben nach der Behandlung mit Salpetersäure und nach dem Glühen der Metazinnsäure 0·6302 *g* SnO_2, nach dem Abdampfen mit überschüssiger Schwefelsäure 1·0776 *g* $PbSO_4$, nach der Fällung mit Schwefelwasserstoff 5·6439 *g* CuO, endlich 0·0018 *g* ZnO.

Die Zusammensetzung war demnach:

	8·67%	Zinn,
	12·86	Blei,
	0·025	Zink
und	78·77	Kupfer,
	100·325.	

Das fast vollkommene Fehlen von Zink ließ[1] darauf schließen, dass eine altgriechische Bronze vorlag. Unter allen Umständen auffallend ist der hohe Bleigehalt.

---

[1] Hugo Blümner, »Technologie und Terminologie der Gewerbe und Künste bei Griechen und Römern«, Band IV (1886).

Karl Sittl, »Archäologie der Kunst«, sechster Band des »Handbuches der classischen Alterthumswissenschaft« (1895).

Digitized by Google

Spuren von Chloriden und Sulfaten, welche in der durch Feilen gepulverten Bronze gefunden wurden, ließen es als möglich erscheinen, dass die Bronze in Salzwasser (Meer- oder Brackwasser) oder in salzhältigem Erdreich gelegen war und dabei in erheblichem Grade Oxydation (Bildung von Kupferoxydul) erfahren oder auch (bei zeitweiser Gegenwart von Schwefelwasserstoff) Schwefel aufgenommen hat.

9·0861 *g* Bronzepulver lieferten beim Glühen im Wasserstoffstrome 0·0102 *g* H_2O und 4·2752 *g* Bronzepulver beim Glühen im Chlorstrome im vorgelegten Chlorwasser geringe Mengen von Schwefelsäure, welche als 0·0128 *g* $BaSO_4$ zur Wägung kamen.

Also nur 0·10% Sauerstoff und 0·04% Schwefel enthielt das Bronzestück, von welchen mindestens ein Theil von unvollständiger Reduction bei der Bereitung der Bronze aus Erz stammen dürfte.

Die Bronze rührte, wie ich nun erst erfuhr, von den österreichischen Ausgrabungen in Ephesus her, und zwar von einer Statue, welche, nach freundlichen Mittheilungen des Herrn Dr. R. Heberdey, auf dem Gebiete der römischen Agora unter 6 *m* mächtigem Schutte gefunden worden ist. Sie war daselbst in 234 sehr verschieden große, theils grün, theils gelb überkrustete Stücke zerbrochen oder zerfallen und, mit Holzkohlenstückchen gemengt, in einer schwarzen, sandigen, feuchten Erde gelagert gewesen

In der Restaurieranstalt des Wiener kunsthistorischen Hofmuseums waren sämmtliche Bronzestücke vor der unter geringfügigen Ergänzungen vorzüglich gelungenen Wiederzusammensetzung zu einer schönen, vielleicht bereits im vierten Jahrhunderte vor Christi Geburt entstandenen Athletenstatue in einer Eisenpfanne mit Holzkohlen zum schwachen Glühen erhitzt und in Wasser abgelöscht worden, wonach sich die Krusten, soweit sie nicht schon im Kohlenfeuer abgesprungen waren, leicht mechanisch entfernen ließen. Aus den zusammen 82 *kg* wiegenden Bronzestücken war bei dem Glühen in Form von auf zahlreichen Stellen der Bronzeoberflächen sich zeigender, glänzender Kügelchen circa 1 *kg* eines sich im geschmolzenen

Digitized by Google

Zustande zu unregelmäßig geformten Klümpchen vereinigenden Metalles herausgetreten, welches für Zinn gehalten wurde.

Von einem dieser Klümpchen wurden 4·1818 *g* abgebrochen und analysiert, wobei sich 0·0075 *g* SnO_2, 0·0497 *g* $PbSO_4$ und 5·1762 *g* ZnO ergaben. Dieses Metallklümpchen bestand demnach aus:

	0·14%	Zinn,
	0·81	Blei
und	99·45	Zink,
	100·40.	

12·7070 *g* eines anderen Klümpchens gaben 0·2734 *g* SnO_2, 0·1679 *g* $PbSO_4$ und 15·4615 *g* ZnO.

In diesem Falle war die Zusammensetzung des aus der Bronze beim schwachen Glühen Herausgetretenen:

	1·69%	Zinn,
	0·90	Blei
und	97·76	Zink,
	100·35.	

Eine nach Art der Saigerung erst beim Glühen auf der Eisenpfanne (beim Ansteigen der Temperatur) erfolgte Abtrennung einer zumeist aus Zink bestehenden Legierung aus der Bronze ist unwahrscheinlich, und auch bei der Bereitung der Bronze unter (zufälliger) Mitverwendung von Zinkerz (Galmei) oder zinkhaltigem Kupfererz,[1] beziehungsweise bei dem Gießen der Statue wäre für die geringe Zinkmenge ein Saigern kaum möglich gewesen.[2]

Der Guss der Statue scheint nicht sehr gut gelungen zu sein. In ihren unteren Theilen (den Beinen) ist die Bronze viel dünner als in den oberen. An manchen Stellen, anscheinend dort wo, die Bronze gar zu dünn oder löcherig gewesen, hatte man Ausbesserungen vorgenommen. Wenn zu diesen

[1] Zink für sich war den Alten nicht zugänglich.

[2] Ein Stück einer anderen antiken Bronzestatue (ebenfalls aus Ephesus) lieferte an der Oberfläche beim Erhitzen in der Weingeistflamme glänzende Metalltröpfchen, welche zum Theile in der Hitze rasch matt wurden. 0·8946 *g* davon gaben 0·0009 *g* SnO_2 und 1·2909 *g* $PbSO_4$; der Rest war Zink mit

Digitized by Google

Ausbesserungsarbeiten oder bei einer Anbringung von Stützen im hohlen Inneren der Statue Messing verwendet worden ist, oder wenn irgendwie, etwa bei dem Einsturze des Gebäudes, in welchem die Statue stand, Messing in irgend einer Form zu der Statue oder zu ihren Trümmern gelangt ist, könnte der Fall eingetreten sein, dass wegen des Nebeneinanders der verschiedenen Stoffe im feuchten Erdreiche unter dem Einflusse elektrischer Vorgänge Zink aus dem Messing in die Bronze übergieng. Mit großer Wahrscheinlichkeit ergibt sich eine als Vorbedingung für die spätere Wiederabscheidung stattgefundene Auflösung von Messing, beziehungsweise Zink in dem das Erdreich wenigstens zeitweise durchtränkenden, salzhaltigen Wasser aus dem zu noch besprechenden starken Zerfressensein der ausgegrabenen Bronzestücke. Bei der elektrolytischen Wiederabscheidung, d. h. bei der stellenweisen Anhäufung von nahezu reinem Zink dürfte auch Bleisuperoxyd, welches aus Theilen des in der Bronze enthalten gewesenen Bleies unter Mitwirkung von Elektricität entstand, eine Rolle gespielt haben.

Von den noch zur Verfügung stehenden, auf einer Eisenpfanne mit Holzkohlen schwach geglühten und in Wasser abgelöschten Bronzestücken der Athletenstatue wurde ein circa 12 cm^2 großes, 6 bis 8 *mm* dickes Stück zu weiteren Analysen verwendet, hauptsächlich deshalb, um die Zusammensetzung

---

etwas Kupfer. Diesmal war das beim schwachen Glühen Herausgetretene zumeist Blei, nämlich

	0·08%	Zinn,
	98·55	Blei
und	1·37	Zink mit etwas Kupfer,
	100·00.	

In diesem Falle dürfte bei der Bereitung der Bronze, beziehungsweise beim langsamen Erstarren der gegossenen Bronze stellenweise eine Abtrennung (Saigerung) einer zumeist aus Blei bestehenden Legierung stattgefunden haben, oder es könnte die stellenweise Anreicherung des Bleies im Laufe der Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aus der »festen Lösung« der Bronze erfolgt sein.

Nach den an Bronzemünzen und Bronzegegenständen gemachten Erfahrungen der Restaurieranstalt des hiesigen Museums treten beim Erhitzen weiße glänzende Metalle tröpfchenförmig an der Oberfläche am meisten bei sehr alten ägyptischen Fundstücken, weniger bei Stücken aus spätrömischer Zeit und dem Mittelalter, nicht bei neuer Bronze auf.

Digitized by Google

der Bronze, das Verhältnis zwischen Zinn, Blei und Kupfer zu erfahren. Das zuerst analysierte, auffallend viel Blei enthaltende Bronzestück war im Museum durch Schmelzen im Tiegel gewonnen worden, jedoch hatte letzterer einen Sprung bekommen, und war, als man den Tiegel auf einen Ziegelstein gestellt hatte, Bronze ausgeflossen und zu der mir übergebenen Platte erstarrt. Entweder wegen unvollkommener Schmelzung der in den Tiegel gebrachten Bronzestücke oder wegen theilweiser Erstarrung der geschmolzenen Bronze im Tiegel konnte eine bedeutende Entmischung (Saigerung) der Bronze eingetreten und eine leichter schmelzbare, an Zinn und Blei reichere Bronze aus dem Tiegel ausgeflossen sein.

Von dem nicht umgeschmolzenen Bronzestücke wurde zuerst mittels einer Feile die äußere Bronzeschichte sammt ihren grünen und schwarzen Belegen abzutrennen gesucht, wobei sich noch deutlicher, als schon vorher an den Bronzestücken der Statue zu sehen gewesen, furchenartige, unregelmäßig verlaufende, bis 3 *mm* tiefe, zumeist mit krümeligen Massen ausgefüllte Vertiefungen zeigten. Die krümeligen Massen waren zum Theile schwarz (Kupferoxyd), zum Theile rothbraun (wie Kupferoxydul), zum Theile zinnoberroth (von Bleichlorosulfid). Nach deren Herauskratzen und noch mehr nach längerer Berührung mit etwas von den zu Pulver zerriebenen Massen waren die blank geschliffen gewesenen Flächen des verwendeten Stahlmeißels rauh geworden und etwas verrostet, und hatte an den Schneiden des Meißels Verkupferung stattgefunden. Etwas von dem röthlichbraunen Pulver der krümeligen Massen mit kohlensäurefreiem destilliertem Wasser geschüttelt, ertheilte dem letzteren eine ganz schwach saure Reaction, welche sich mittels Lackmuspapier und mittels einer durch eine Spur Kaliumhydroxyd roth gefärbten Lösung von Phenolphtaleïn, nicht aber durch Lösungen von Methylorange oder Congoroth nachweisen ließ. Eine ebenso schwach saure Reaction besitzt eine Lösung von Chlorblei, und wurden in dem wässerigen Auszuge des Pulvers thatsächlich Spuren von Chlorblei, nicht aber auch Kupfersalze gefunden. In das Innere der Bronze führende Krystallisationsflächen, sowie auch örtliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Bronze mögen das furchenartige

Digitized by Google

Vordringen der Zerstörung der Bronze während des Verweilens der Statue oder ihrer Bruchstücke unter der Erde befördert haben. Manches von den 234 ausgegrabenen Stücken ist vielleicht durch an den jetzigen Rändern des Stückes aufgetretene Corrosionsfurchen entstanden, indem entweder eine vollkommene Lostrennung eines solchen Stückes von der Statue oder ihren Theilen stattgefunden hat, oder indem die Bronze wegen der Furchen an den jetzigen Rändern so dünn geworden ist, dass eine fortwährende oder zeitweise Belastung durch über der Lagerstätte vorhanden gewesene Gegenstände einen Bruch der Bronze an den Stellen solcher ehemaliger Corrosionsfurchen bewirken musste.

2·1851 *g* des in Pulverform gebrachten Gemenges der äußersten Bronzeschichte mit den durch Oxydation und Salzbildung entstandenen Belegen und Furchenausfüllungen gaben 0·2814 *g* SnO_2, 0·2223 *g* $PbSO_4$ und nach der Fällung des Kupfers mittels Schwefelwasserstoffes 0·0035 *g* ZnO. Eine in den Procentzahlen 10·14 für Zinn, 6·95 für Blei und 0·13 für Zink sich ausdrückende Anreicherung von Zinn kann beim Verweilen der Bronze in feuchtem Erdreiche durch theilweise Wegführung von Kupfer in Salzform stattgefunden haben.

2·2903 *g* ergaben beim Glühen im Chlorstrome im vorgelegten Chlorwasser geringe Mengen von Schwefelsäure, welche als 0·0096 *g* $BaSO_4$ zur Wägung kamen. Es waren also nur 0·06% Schwefel in Form von Schwefelmetall vorhanden.

1·7492 *g* wurden mit circa 50 cm^3 destillierten Wassers angerührt. Nach der Filtration lieferte der wässerige, wie schon erwähnt, etwas Blei enthaltende Auszug 0·0894 *g* AgCl und nur 0·0003 *g* $BaSO_4$. Nach Entfernung des in Wasser Löslichen wurde mit sehr verdünnter Salpetersäure erwärmt, wonach aus der stark kupferhältigen Lösung 0·0280 *g* AgCl und 0·0196 *g* $BaSO_4$ gefällt wurden.

In wasserlöslicher Form waren demnach 1·26% Chlor, und zwar zumeist als Chlornatrium, und nur 0·007% des Schwefelsäurerestes SO_4, in wasserunlöslicher, jedoch in Salpetersäure löslicher Form 0·40% Cl und 0·46% SO_4 zugegen. Es deutet dies auf ein Überwiegen der Bildung von unlöslichen, zum Theile basischen, schwefelsauren Salzen über der Bildung

Digitized by Google

von basischen Chloriden des Kupfers und des Bleies hin. In einem Salzgemische, welches etwa vielleicht auf dem Wege des »capillaren Aufsteigens von Meerwasser in Festlandsmassen« in den Schutt und zu den Stücken der Bronzestatue gelangt ist, müsste sich das Verhältnis zwischen Cl und SO_4 sehr bedeutend geändert haben. Den gefundenen 1·26% Chlor würden im Salzgemische des Meerwassers 0·18% SO_4 entsprechen. Gefunden wurden nur 0·007% SO_4. Die Hauptmenge der Schwefelsäure, beziehungsweise ihres Schwefels konnte sich unter Bildung von in Wasser unlöslichen Sulfaten und Sulfiden mit Theilen der Bronze verbunden haben.

Das mittels Feile und Stahlmeißel blank gemachte Stück der Bronzestatue zeigte nach weiterem Feilen unter dem Mikroskope neben der vorherrschenden Bronzefarbe Stellen, welche fast so weiß wie Zinn waren, außerdem viele kleine, manchmal zu Äderchen vereinigte, von mürben, rothbraunen oder fast schwarzen Massen erfüllte Poren, also auch im Inneren Andeutungen von einem durch Entmischung zustande gekommenen Nebeneinander verschiedener Metalle und von einer begonnenen Corrosion.

Diese inneren Theile des nicht umgeschmolzenen Bronzestückes dürften gleichwohl in ihrer Zusammensetzung fast vollkommen mit der zum Gusse der Athletenstatue von Ephesus verwendeten Bronze übereinstimmen.

2·0580 *g* dieser inneren Bronzetheile gaben 0·1649 *g* SnO_2, 0·1469 *g* $PbSO_4$ und nach der Fällung des Kupfers mittels Schwefelwasserstoffes 0·0030 *g* $ZnO = 0·12\%$ Zink. 0·9395 *g* des Bronzepulvers gaben nach dem Glühen im Chlorstrome und nach der Ausfällung des vorgelegten Chlorwassers 0·0029 *g* $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von nur 0·04% Schwefel als Sulfid.

Die Bronze der Athletenstatue setzt sich darnach, wenn man von den geringen Zinkmengen zweifelhaften Ursprunges absieht, zusammen aus:

	6·09%	Zinn,
	4·87	Blei
und	89·04	Kupfer,
	100·00.	

Digitized by Google

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Palaeontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerolds Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

Digitized by Google

Digitized by Google

SEP F 901

SITZUNGSBERICHTE

132

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIX. BAND. III. UND IV. HEFT.

JAHRGANG 1900. — MÄRZ UND APRIL.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

WIEN, 1900.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHANDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 3. und 4. Heftes März und April 1900 des CIX. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

VII. Sitzung vom 1. März 1900: Übersicht 145

VIII. Sitzung vom 8. März 1900: Übersicht 147

Meyer H., Über Tetrabromphenolphtalein 149

Cohn P. und *Fischer A.*, Über Chlor-*m*-Phenylendiamin 153

Andreasch R., Über Methylviolursäure und Methyldilitursäure . . 166

Fischer A. und *Winter B.*, Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylpropandiol 186

Jölles A., Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure, mit besonderer Berücksichtigung der Harnsäurebestimmung im Harne 204

— Über eine schnelle und exacte Methode zum Nachweis von Quecksilber im Harne 237

IX. Sitzung vom 15. März 1900: Übersicht 246

Wegscheider R., Über die Umlagerung des Cinchonins. (Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung) 248

X. Sitzung vom 29. März 1900: Übersicht 275

XI. Sitzung vom 5. April 1900: Übersicht 281

Pomeranz C., Über die Reactionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd 283

Georgievics G., v., Zur Kenntnis der gefärbten Rosanilinbase und ihrer Färbungen 301

— und *Springer L.*, Beiträge zur Kenntnis des Oxydationsprocesses 307

Konya K., Über Derivate des 2-Methyl-1, 3, 4, 5-Phentetrols . . . 316

Herzig J. und *Aigner F.*, Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. (I. Abhandlung.) Zur Kenntnis der Monoalkyläther des Phloroglucins 327

Friedl A., Über Amidoderivate des Methylphloroglucins 340

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIX. BAND. III. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

SEP 5 1901

VII. SITZUNG VOM 1. MÄRZ 1900.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 108. Abth. II. a, Heft VIII (October 1899).

Das c. M. Herr Prof. V. Uhlig in Prag spricht für die ihm gewährte Subvention zur Fortführung seiner geologischen Untersuchungen in den Central- und Westkarpathen den Dank aus.

Herr Prof. Rudolf Andreasch, an der k. k. Staatsoberrealschule in Währing (Wien), übersendet eine mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie ausgeführte Arbeit: »Über Methylviolursäure und Methyldilitursäure«, mit folgender Notiz:

Herr Dr. Leopold Freund in Wien übersendet ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität, betitelt: »Über die physikalische und physiologische Grundlage der Radiotherapie«.

Das w. M. Herr Hofrath F. Steindachner überreicht eine Abhandlung des ausw. c. M., Herrn Geheimrath Prof. F. Eilh. Schulze in Berlin, betitelt: »Mittelmeer-Hexactinelliden«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann legt drei im physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeiten vor:

1. »Über Atommagnetismus und Moleculármagnetismus«, von Dr. Stefan Meyer.
2. »Bestimmung einiger Magnetisierungszahlen«, von Dr. Stefan Meyer.
3. »Weitere Beobachtungen an Becquerel-Strahlen«, von Dr. Stefan Meyer und Dr. Egon R. v. Schweidler.

Digitized by Google

Derselbe überreicht ferner eine Arbeit: »Über explosive Gasgemenge (III. Mittheilung über die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge)«, von Herrn Prof. F. Emich in Graz.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. A. Lieben überreicht eine im k. k. technologischen Gewerbemuseum ausgeführte Arbeit von Herrn Dr. A. Jolles in Wien, betitelt: »Über eine schnelle und exacte Methode zum Nachweise von Quecksilber im Harne«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Cyon E., v., Ohrlabyrinth, Raumsinn und Orientierung. Bonn, 1900. 8°.

Baker F. C., A Naturalist in Mexico being at visit on Cuba, Northern Yucatan and Mexico. With maps and illustrations. Chicago, 1895. 8°.

Herm W., Dr., Repetitorium der Chemie für Techniker. Braunschweig, 1900. 8°.

Le Chatelier H. et O. Boudouard, Mesure des températures élevées. Paris, 1900. 8.

Conwentz, Dr., Forstbotanisches Merkbuch. Nachweis der beachtenswerten und zu schützenden urwüchsigen Sträucher, Bäume und Bestände im Königreiche Preußen. I. Provinz Westpreußen. Mit 22 Abbildungen. (Herausgegeben auf Veranlassung des Ministers für Landwirtschaft, Domänen und Forsten. Berlin, 1900.

Digitized by Google

VIII. SITZUNG VOM 8. MÄRZ 1900.

Erschienen: Sitzungsberichte: Bd. 108, Abth. II. b, Heft VIII bis X (October bis December 1899), womit der Druck dieser Abtheilung vollendet ist.

Das w. M. Herr Prof. Dr. Guido Goldschmiedt übersendet eine im chemischen Laboratorium der deutschen Universität Prag ausgeführte Arbeit von Dr. Hans Meyer: »Über das Tetrabromphenolphtaleïn«.

Herr Dr. Hans Rabl, Privatdocent an der Universität und Assistent am histologischen Institute in Wien, überreicht eine mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie ausgeführte Arbeit, betitelt: »Über Bau und Entwicklung der Chromatophoren der Cephalopoden nebst allgemeinen Bemerkungen über die Haut dieser Thiere«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit der Herren A. Fischer und B. Winter: »Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylpropandiol«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Königl. Technische Hochschule in Berlin, Über die geschichtliche und zukünftige Bedeutung der Technik. Rede zum Geburtsfeste Seiner Majestät des Kaisers und Königs Wilhelm II. Berlin, 1900. Groß 8°.

— Rede zur Feier der Jahrhundertwende. Berlin 1900. Groß 8°.

Rogers H. R., M. Dr., The Universe, a new cosmology. — Elektricity, the universal force. — Metius, the hollander inventor and discoverer. Buffalo, 1898. 8°.

Digitized by Google

Salvatore Indraccolo, Quadratura del circolo. Problema risoluto dal sacerdote italiano S. Indraccolo. Buenos Aires, 1898.

Weinek L., Photographischer Mondatlas, vornehmlich auf Grund von focalen Negativen der Lick-Sternwarte im Maßstabe eines Monddurchmessers von 10 Fuß. Heft VIII (Tafel 141 bis 160 in Lichtdruck). Prag, 1900. Groß 4°.

Digitized by Google

Über Tetrabromphenolphtaleïn

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1900.)

Friedländer und Stange[1] haben bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die alkalische Lösung von Tetrabromphenolphtaleïn amorphe gelbe Flocken eines Körpers erhalten, den sie auf Grund seiner Spaltbarkeit in Dibrompara-oxybenzoylbenzoesäure und Dibromamidophenol als Tetrabromphenolphtaleïnoxim ansprachen.

Bei der Wiederholung des Versuches fiel mir das Auftreten von feinen farblosen Nadeln auf, die dem gelben amorphen Reactionsproducte beigemischt waren und beim Lösen des Oxims in wenig Alkohol ungelöst zurückblieben.

Als Hauptproduct wird dieser neue Körper erhalten, wenn man die angewandte Hydroxylaminmenge ein wenig vermehrt, also etwa zwei bis drei Molecüle des Chlorhydrates auf ein Molecül Phtaleïn zusetzt. Die Substanz bildet sich gleichermaßen, wenn das Oxim von Friedländer und Stange in alkalischer oder auch in neutraler, wässerig-alkoholischer Lösung mit $NH_2OH.HCl$ behandelt wird.

Das Product bildet aus Alkohol, Chloroform oder Eisessig krystallisiert, äußerst feine, lange, farblose Nadeln, die kugelige Aggregate bilden und sich auf dem Filter zu einem dichten papierähnlichen Filz zusammenlegen.

In Wasser ist die Substanz unlöslich, leicht löslich in Soda und ätzenden Alkalien, schwer löslich in Äther, $CHCl_3$,

[1] B. 26, 2260.

Digitized by Google

Alkohol und Eisessig. Die anfangs farblose Lösung in Ammoniak wird beim Stehen blutroth und später dunkel und missfärbig.

Analysen:

I. 0·1215 *g* gaben 0·1142 *g* AgBr.
II. 0·1661 *g* gaben 0·2585 *g* CO_2 und 0·0265 *g* H_2O.
III. 0·1592 *g* gaben 0·2459 *g* CO_2 und 0·025 *g* H_2O.
IV. 0·245 *g* neutralisierten nach Kjeldahl 6·5 *cm*³ $^1/_{10}$ HCl.

In 100 Theilen:

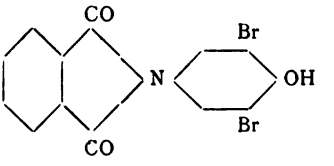
	Gefunden			
	I	II	III	IV
C	—	42·36	42·12	—
H	—	1·68	1·55	—
Br	39·99	—	—	—
N	—	—	—	3·37

Diese Werte führen zur empirischen Formel $C_{14}H_7O_3NBr_2$, welche verlangt:

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	42·5	42·24
H	1·77	1·62
N	3·52	3·37
Br	40·25	39·99

Es lag daher die Vermuthung nahe, dass dem Körper die Constitution eines Dibromparaoxyphtalanils:



zukomme.

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme konnte sowohl durch Spaltung der Substanz, als auch durch ihre Darstellung aus Paraoxyphtalanil erbracht werden.

Digitized by Google

Spaltung durch Salzsäure.

Während das nicht substituierte Paraoxyphtalanil schon bei kurzem Kochen mit verdünnter Salzsäure quantitativ gespalten wird,[1] gelangt man bei dem Bromderivate nur durch mehrstündiges Kochen der Substanz mit einer großen Menge concentrierter Säure und unter Zufügen von Alkohol zum Ziele.

Wenn endlich alles in Lösung gegangen ist und eine Probe auch nach dem Erkalten klar bleibt, verdünnt man mit Wasser und schüttelt wiederholt mit Äther aus, dessen Abdampfrückstand die gebildete, durch etwas infolge von Hydrolyse aus dem Chlorhydrat freigewordenes und mitextrahiertes Dibromamidophenol verunreinigte Phtalsäure darstellt.

Durch Sublimation erhält man daraus leicht Phtalsäureanhydrid, das durch Schmelzpunkt und Phtaleïnreaction identificiert wurde.

Die ausgeätherte Flüssigkeit wird unter Kühlung mit Bicarbonat neutralisiert und die bräunliche Ausscheidung aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt bei 190° unter Zersetzung. Die ammoniakalische Lösung ist anfänglich farblos und wird an der Luft roth, dann rothbraun und endlich missfärbig.

Darstellung von Dibromparaoxyphtalanil durch Synthese.

Zur Darstellung der fraglichen Substanz wurde nach Piutti[2] Paraamidophenol mit der äquimolecularen Menge Phtalsäureanhydrid condensiert und das gereinigte Paraoxyphtalanil in Eisessiglösung mit 4 Atomen Brom digeriert. Sehr bald beginnt die Abscheidung äußerst feiner, farbloser Nadeln, die nach dem Erkalten den Gefäßinhalt vollkommen erstarren machen und nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser vollkommen rein und nach jeder Hinsicht mit dem aus Tetrabromphenolphtaleïn erhaltenen Körper identisch sind.

Während das Phenolphtaleïn selbst ein in alkalischer Lösung beständiges Oxim bildet, wird also das Tetrabrom-

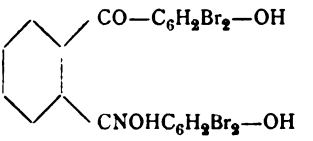
[1] Hans Meyer, Monatshefte, XX, 349.

[2] Gaz. chim. it., 16, 252. — Confer Hans Meyer, a. a. O.

Digitized by Google

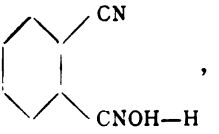
derivat schon durch freies Hydroxylamin umgelagert und gespalten.

Mit der Formulierung des Oxims in der von mir angegebenen Weise:

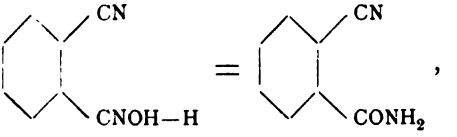


ist dieses Verhalten wohl vereinbar.

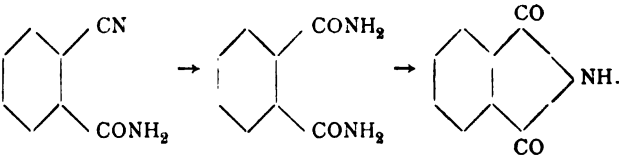
Es findet das Tetrabromphenolphtaleïn sein Analogon in dem von Posner[1] untersuchten Orthocyanbenzaldoxim:



welches durch überschüssiges Hydroxylamin zum Säureamid umgelagert wird:



das weiterhin unter Verseifung der Nitrilgruppe in Phtalimid übergeht:



Auch in diesem Falle unterbleibt die Umlagerung und Bildung von Phtalimid, wenn bei der Darstellung des Oxims ein Überschuss an Hydroxylamin vermieden wurde.

[1] B. 30, 1693.

Digitized by Google

Über Chlor-*m*-Phenylendiamin

von

Dr. **Paul Cohn** und Dr. **Armin Fischer.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Februar 1900.)

Von den drei theoretisch vom *m*-Phenylendiamin ableitbaren Monochlorsubstitutionsproducten ist nur ein einziges in der Literatur beschrieben. Es ist dies das 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin, über welches Beilstein und Kurbatow[1] nur sehr dürftige Angaben machen. Dieselben haben das 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin durch Reduction von 4-Chlor-*m*-Dinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure erhalten und beschreiben es als einen bei 86° schmelzenden Körper, der aus Ligroin krystallisiert und in Alkohol und Chloroform löslich ist. Es ist auch nur eine einzige Chlorbestimmung der Substanz angeführt.

Wie hieraus zu ersehen ist, bedurften diese Angaben einer wesentlichen Ergänzung, da weder Substitutionsproducte, noch Salze beschrieben sind. Während unsere Untersuchung im Gange war, entnahmen wir einer Mittheilung der Chemikerzeitung,[2] dass der Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin die Darstellung eines neuen symmetrischen Chlor-*m*-Phenylendiamins (1-3-5) vom Schmelzpunkte 103° gelungen sei, und dass dieser Körper unter dem Namen »Nerogen *D*« in den Handel gebracht werde, um als Entwickler für Sambesischwarz-*D*-Färbungen Anwendung zu finden. Durch diese Mittheilung angeregt, beschäftigten wir uns mit dem Nerogen *D* und erkannten, dass diesem Producte nicht die im

---

[1] Ann., 197. S. 76.

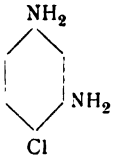
[2] Jahrg. XXIII, S. 1085 (30. December 1899).

Digitized by Google

französischen Patente Nr. 286.888 vom 16. März 1899 angegebene symmetrische Constitution zukomme, sondern dass es mit dem von uns bearbeiteten 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin identisch sei, was auch die krystallographische Untersuchung, die Herr Hofrath Prof. Lang vorzunehmen die Freundlichkeit hatte, bestätigte.

Den Angaben der Fabrik zufolge sollte das neue symmetrische Chlor-*m*-Phenylendiamin durch Reduction des schon von Bader[1] auf anderem Wege erhaltenen und nur kurz beschriebenen 1-3-5-Dinitrochlorbenzols zu erhalten sein, welcher Körper nach jener Mittheilung durch Behandlung von *m*-Dinitrobenzol bei Gegenwart eines Chlorüberträgers mit gasförmigem Chlor und Einhaltung der Temperatur von 95° bis 100° gewonnen werden sollte. Es gelang uns jedoch nicht, diese Angaben zu bestätigen, obwohl wir mehrere Chlorüberträger zur Anwendung brachten. So führten Chlorierungsversuche von tagelanger Dauer mit absolut trockenem Chlor unter Verwendung von Eisendraht, von Eisenpulver und von Aluminiumchlorid als Überträger zu keinem Resultate; es gelang nicht, aus der Reactionsmasse, die übrigens selbst bei tagelangem Einleiten nur wenig Chlor aufnahm und zum allergrößten Theile unverändertes *m*-Dinitrobenzol enthielt, das gewünschte Chlor-*m*-Dinitrobenzol zu erhalten. Die Arbeit wird nach dieser Richtung fortgesetzt.

Darstellung von 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.



Bei der Darstellung der Base verfuhren wir folgendermaßen:

9 *g* 4-Chlor-(1-3)-Dinitrobenzol wurden in äußerst kleinen Portionen in eine salzsaure Lösung (conc. HCl) von 20 *g* krystallisiertem Zinnchlorür eingetragen und etwa 2 Minuten

[1] Berl. Ber., XXIV, 1665 ff. (1891).

Digitized by Google

lang erwärmt, bis ein Öl an der Flüssigkeitsoberfläche erschien. Es wurde hierauf kräftig umgeschüttelt, so lange bis das Öl im Reactionsgemische verschwunden war. Eine eventuell zu große Temperatursteigerung musste man durch Wasserkühlung vermeiden. Es wurde nach Beendigung der Reduction mit der acht- bis zehnfachen Wassermenge verdünnt, das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt, hierauf das Schwefelzinn durch Filtration entfernt und die Base mit Natronlauge frei gemacht. Durch Schütteln mit Äther wurde das Chlorphenylendiamin aus dem Gemische aufgenommen, der Äther wieder abdestilliert und die zurückbleibende Base aus Chloroform umkrystallisiert. Das so dargestellte 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin krystallisiert in schönen, wohlausgebildeten Krystallen.

Herr Hofrath Prof. Lang hatte die Güte, eine Messung derselben vorzunehmen und theilt uns hierüber Folgendes mit: »An den in das rhombische System gehörenden Krystallen herrschen die Flächen der Zone [001] vor, in welchen die Formen (110) und (100) vorkommen. Die letztere Fläche ist nun entweder sehr stark entwickelt, und dann haben die Krystalle einen plattenförmigen Habitus, oder sie tritt ganz untergeordnet auf, in welchem Falle die Krystalle lange Nadeln bilden, die sich nicht zur Messung eignen. Die plattenförmigen Krystalle, welche noch die Form (110) zeigen, konnten dagegen mit genügender Genauigkeit gemessen werden; ihr Axenverhältnis ist:

$$a : b : c = 1 : 0 \cdot 7106 : 0 \cdot 6375.$$

Die Ergebnisse der optischen Untersuchung sprechen ebenfalls für das rhombische System«.

Die Base ist in vollkommen reinem Zustande farblos, hat aber Neigung, sich röthlich zu färben; diese Färbung rührt von der Oxydation her, welche sie an der Luft erleidet. In vollkommen trockenem Zustande hält sich die Substanz lange unverändert. Der Körper ist schwer löslich in kaltem, viel leichter in heißem Wasser, aus welchem er gut krystallisiert. In Alkohol ist das Chlorphenylendiamin sehr leicht löslich, etwas schwerer in Äther, noch schwerer in Benzol. Die schönsten Krystalle der Substanz sind aus heißer Chloroformlösung zu

Digitized by Google

erhalten. Den Schmelzpunkt der Base fanden wir trotz vielfacher Umkrystallisierung aus verschiedenen Lösungsmitteln bei 91°, während Beilstein und Kurbatow ihn bei 86° angeben. Zum Zwecke der genauen Feststellung des Schmelzpunktes wurde analysiertes 4-Chlor-*m*-Phenylendiaminoxalat mittels Kalilauge zerlegt und der Schmelzpunkt der so frei gewordenen Base nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Chloroform bestimmt, und liegt derselbe gleichfalls bei 91°.

Die heiße wässerige Lösung reduciert Silbernitratlösung. Versetzt man die heiße, wässerige, angesäuerte Lösung des 4-Chlor-*m*-Phenylendiamins mit einem Tropfen Eisenchlorid, so erfolgt rasche Oxydation, und die farblose Lösung wird orangeroth, kirschroth, dann dunkelroth. Dieselbe Erscheinung erfolgt bei Zusatz eines Tropfens Kaliumbichromat zur angesäuerten, erwärmten wässerigen Lösung.

Analyse:

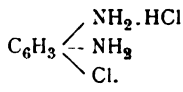
I. 0·1605 *g* Substanz ergaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·2960 *g* Kohlensäure und 0·0740 *g* Wasser.

II. 0·2490 *g* Substanz ergaben bei der Chlorbestimmung nach Carius 0·2480 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_7N_2Cl$	Gefunden
C	50·25	50·28
H	4·91	5·12
Cl.....	24·91	24·60

Chlorhydrat.



In die ätherische Lösung von 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin wurde trockene Salzsäure eingeleitet. Es fiel ein weißer seidenglänzender Niederschlag, der, mit Alkohol und Äther gut nachgewaschen, im Vacuumexsiccator getrocknet wurde.

Eigenschaften. Das Chlorhydrat bildet weiße feine Nädelchen, die in Wasser leicht löslich sind. Geringer ist die

Digitized by Google

Löslichkeit in Alkohol. In Äther ist die Substanz unlöslich. Erhitzt man dieselbe, so tritt gegen 205° Zersetzung unter Schwarzfärbung ein. Die wässerige erwärmte Lösung färbt sich bei Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid oder Kaliumbichromat erst orange, dann immer tiefer roth.

Analyse:

0·1815 *g* Substanz ergaben nach Carius 0·2930 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_8N_2Cl_2$	Gefunden
Cl.....	39·58	39·78

Platindoppelsalz.

$$2\,[C_6H_3(NH_2)_2Cl.HCl] + PtCl_4.$$

Man versetzt die concentrierte wässerige Lösung des salzsauren 4-Chlor-*m*-Phenylendiamins mit concentrierter wässeriger Platinchloridlösung. Es fällt nach längerem Reiben mit dem Glasstab das Platindoppelsalz in kleinen, glänzenden, gelb gefärbten Krystallen aus, die abgesaugt und gut mit Alkohol und Alkohol-Äther gewaschen werden.

Analyse:

0·3720 *g* Substanz gaben 0·1051 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{16}N_4Cl_8Pt$	Gefunden
Pt.....	28·08	28·23

Sulfat.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NH_2\\Cl.\end{cases} . SO_4H_2$$

5 *g* 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin wurden in Äther gelöst und hierauf eine Lösung von 3·5 *g* concentrierter Schwefelsäure in Äther allmählich zugefügt. Es fiel in weißen Massen das Sulfat aus, das gut mit Äther gewaschen wurde. Aus heißem Wasser ließ sich das Salz in sehr schönen, weißen, manchmal schwach röthlichen Nadeln umkrystallisieren.

Digitized by Google

Eigenschaften. Schöne farblose Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, viel schwerer in kaltem, in Alkohol sehr schwer löslich. Beim Erhitzen erfolgt gegen 155° Zersetzung, mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat die bereits beschriebene Rothfärbung, welche Reaction allen Salzen des Chlorphenylendiamins zukommt.

Vom Sulfat wurde eine Schwefelbestimmung nach Carius durchgeführt.

Analyse:

0·1710 *g* Substanz gaben 0·1635 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_9N_2O_4ClS$	Gefunden
S	13·30	13·19

Oxalat.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NH_2\\Cl\end{cases} . C_2O_4H_2$$

Man vereinigte die möglichst concentrierten alkoholischen Lösungen von 3 *g* Chlorphenylendiamin und 2·6 *g* krystallisierter Oxalsäure. Es fiel das Oxalat in weißen Massen aus, die abfiltriert, mit Alkohol gut nachgewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Eigenschaften. Weiße, seidenglänzende, feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem. Unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Wasser.

Erhitzt man das Oxalat, so erfolgt gegen 185° Zersetzung. Mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat geben die warmen, wässerigen Lösungen die schon oben beschriebene Rothfärbung.

Analyse:

0·3340 *g* geben nach Carius, im Druckrohr erhitzt, 0·2455 *g* Silberchlorid.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_9N_2O_4Cl$	Gefunden
Cl	15·27	15·16

Digitized by Google

Tartrat.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NH_2\\Cl\end{cases} . C_4H_6O_6$$

Es wurden die möglichst concentrierten Lösungen von 5 *g* Chlor-Phenylendiamin und 5·4 *g* Weinsäure in Alkohol vereinigt. Es fiel sofort das Tartrat als weißer voluminöser Niederschlag, der aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurde.

Eigenschaften. Schöne weiße Nadeln, die Neigung zur Röthlichfärbung besitzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol. In Äther und Benzol unlöslich. Mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat in wässeriger Lösung erwärmt, erfolgt Rothfärbung.

Analyse:

0·2895 *g* Substanz gaben, nach Carius im Rohre erhitzt, 0·1401 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{13}N_2O_6Cl$	Gefunden
Cl	12·09	11·94

Monoacetyl-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.

$$C_6H_3\begin{cases}NH.CO.CH_3\\NH_2\\Cl\end{cases}$$

Bei der Acetylierung des Chlorphenylendiamins gelang es uns, ein einheitliches Acetylderivat nur nach der Methode von Hinsberg[1] zu gewinnen. 10 *g* Chlorphenylendiamin wurden, fein gepulvert, in einem Kölbchen mit etwas Wasser und Natronlauge versetzt und allmählich unter Eiskühlung und Schütteln gegen 16 *g* Acetanhydrid zugefügt. Zum Schlusse der Einwirkung reagierte das Reactionsgemisch noch alkalisch. Der abgeschiedene Acetylkörper wurde abfiltriert und mit Wasser gut gewaschen. Hierauf wurde er aus heißem Wasser

[1] Berl. Ber., XXIII, 1890, S. 2962.

Digitized by Google

unter Zusatz einer kleinen Menge Thierkohle behufs gänzlicher Entfärbung umkrystallisiert. Wie die Analyse ergab, hatten wir das Monoacetyl-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin erhalten, obgleich genügend Anhydrid zur Bildung des Diacetylderivates bei der Darstellung vorhanden war.

Eigenschaften. Sehr schöne, weiße Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und Äther, ebenso in Chloroform, doch daraus in schönen Nadeln zu erhalten. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 170°. Mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat erfolgt in der erwärmten wässerigen Lösung nur nach dem Ansäuern erst Gelb-, dann Rothfärbung.

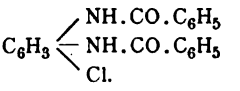
Analyse:

0·2391 *g* Substanz geben, nach Carius behandelt, 0·1825 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_9N_2OCl$	Gefunden
Cl	19·17	18·86

Dibenzoyl-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.



Die Benzoylierung erfolgte nach der Methode von Schotten-Baumann. 5 *g* Substanz wurden fein gepulvert, mit Wasser und Natronlauge versetzt und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Hierauf wurde der Benzoylkörper abfiltriert, mit Wasser gut nachgewaschen, mit warmer verdünnter Essigsäure angerieben, um eventuell vorhandenes unverändertes Chlorphenylendiamin zu lösen, abfiltriert, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert.

Eigenschaften. Der so erhaltene Benzoylkörper krystallisiert in schönen weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 178°. Er ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

Digitized by Google

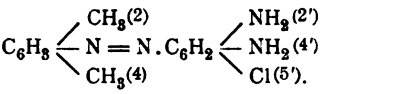
Analyse:

0·2801 *g* Substanz gaben nach Carius 0·1105 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_2O_2Cl$	Gefunden
Cl	10·09	9·75

As. *m*-Xylol-azo-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.



6 *g* as. *m*-Xylidin wurden mit circa 40 cm^3 Wasser versetzt und unter Kühlung 10 cm^3 concentrierte Salzsäure zugefügt. Das ausfallende salzsaure *m*-Xylidin gieng bei der nun folgenden Diazotierung mit Natriumnitrit in berechneter Menge wieder in Lösung. Es wurden ungefähr 18 cm^3 einer zehnprocentigen Nitritlösung verbraucht. Das Ende der Diazotierung war in üblicher Weise mit Jodkali-Stärkepapier nachzuweisen.

Es wurden außerdem 2 *g* Chlorphenylendiamin in verdünnter Salzsäure gelöst, mit krystallisiertem essigsauren Natron versetzt und mit der hergestellten Diazolösung combiniert. Die Reaction war zu Ende, als eine Probe der Chlorphenylendiaminlösung mit einer kleinen Menge Diazolösung am Filterpapier nicht mehr kuppelte. Der gebildete Azofarbstoff wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser nachgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert.

Eigenschaften. Der so erhaltene Farbstoff krystallisiert in schönen rothgelben Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem. Schmelzpunkt 150°.

Analyse:

0·3369 *g* Substanz gaben 0·1764 *g* Chlorsilber.

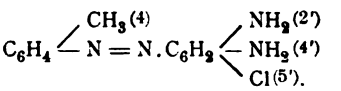
In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_4Cl$	Gefunden
Cl	12·89	12·93

Digitized by Google

In ganz analoger Weise wurden noch folgende Azokörper erhalten:

p-Toluol-azo-4-Chlorphenylendiamin.



Die Darstellung dieses Körpers erfolgte genau so wie die des vorstehenden, nur wurde statt m-Xylidin p-Toluidin diazotiert und mit Chlorphenylendiamin gekuppelt.

Eigenschaften. Der so erhaltene Farbstoff krystallisiert aus Alkohol in schönen orangerothen Blättchen vom Schmelzpunkte 172°. Er ist leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

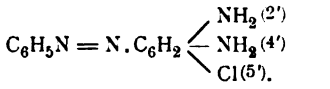
Analyse:

0·4160 g Substanz gaben 0·2252 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4Cl$	Gefunden
Cl	13·58	13·36

Benzol-azo-4-Chlor-m-Phenylendiamin.



Zur Darstellung wurde Diazobenzolchlorid mit Chlorphenylendiamin gekuppelt.

Eigenschaften. Der so erhaltene Körper ist orangeroth, glänzend und in schönen Blättchen aus Alkohol zu erhalten. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Schmelzpunkt 151°.

Analyse:

0·3903 g Substanz gaben 0·2241 g Chlorsilber.

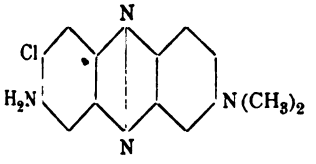
In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{11}N_4Cl$	Gefunden
Cl	14·35	14·12

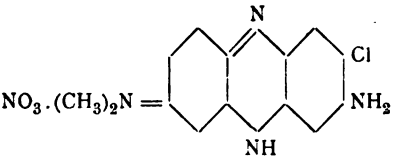
Digitized by Google

Chinonimidderivate.

Wie zu erwarten war, reagiert das 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin so wie das Phenylendiamin und seine Homologen mit den Nitrosoverbindungen aromatischer tertiärer Amine unter Bildung von Chinonimid-Farbstoffen, von Eurhodinen. Als Beispiel sei die Einwirkung von *p*-Nitroso-Dimethylanilin auf Chlor-*m*-Phenylendiamin angeführt: 7·1 *g* 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin wurden in wenig Alkohol gelöst und hierauf wurden 9·3 *g p*-Nitrosodimethylanilin-Chlorhydrat zugefügt. Es erfolgte intensive Blaufärbung, die nach etwa 20 Minuten langem Erhitzen ins Blauviolette umschlug. Es wurde hierauf mit Wasser verdünnt und dann der Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbade abgekocht. Durch Aussalzen mit Natriumnitrat schied sich eine schmierige Masse ab, die nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit in wenig heißem Wasser gelöst wurde; nach circa 10 Tagen krystallisierte daraus der Farbstoff, der durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Durch Natronlauge kann man aus Farbstofflösungen die freie Farbbase als braunen Niederschlag fällen, der in Äther mit gelber Farbe löslich ist. Der Bildungsweise nach kommt ihr die nachstehende Formel zu:



Dimethyldiaminochlorphenazin.



Chinonimidfarbstoff (*p*-Chinonformel).

Der Farbstoff selbst, das salpetersaure Dimethyldiaminochlorphenazin, besitzt folgende Eigenschaften: er ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und ist aus diesen Lösungsmitteln krystallisiert zu erhalten. Durch Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf die Farbstofflösung erfolgt intensive Blaufärbung, die durch Zusatz von Wasser ins Violette übergeht. Ebenso wirkt concentrirte Salzsäure und nachheriges Verdünnen mit Wasser. Diese Farbenumschläge beruhen darauf, daß die Farbbase ähnlich wie bei anderen Eurhodinen z. B.

Digitized by Google

Neutralviolett mit Säuren mehrere Reihen von Salzen bildet, von denen nur die einsäurigen, hier violetten, gegen Wasser beständig sind. Der Farbstoff färbt tannierte und mit Brechweinstein gebeizte Baumwolle schön rothviolett an. Schon $^1/_2\%$ Ausfärbungen sind verhältnismäßig dunkel.

Wir versuchten nun durch Diazotieren und Behandlung mit Kupferchlorür nach Sandmeyer zum 1-2-4-Trichlorbenzol zu gelangen, das bereits auf anderem Wege hergestellt worden war,[1] und so auf andere Weise die Constitution des Chlorphenylendiamins festzustellen.

Darstellung von Trichlorbenzol.

$$C_6H_3 \begin{cases} Cl(1) \\ Cl(2) \\ Cl(4). \end{cases}$$

14 *g* Chlor-*m*-Phenylendiamin wurden in concentrierter Salzsäure gelöst und circa 10 *g* frisch bereitetes Kupferchlorür zugegeben. Hierauf wurde mit einer Lösung von Natriumnitrit diazotiert. Die Diazotierung wurde derartig durchgeführt, dass man die Nitritlösung vermittels eines Tropftrichters unterhalb des Flüssigkeitsniveaus einfließen ließ, um Gasabsorption zu erzielen. Auch musste für ausreichende Kühlung gesorgt sein. Das Reactionsproduct wurde mit Wasserdampf überdestilliert, das Trichlorbenzol ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdunstet und der Rückstand fractioniert. Zwischen 208 bis 210° gieng der Hauptantheil über (Ausbeute 11 *g*).

Eigenschaften. Das so erhaltene Product ist ein schwach gelbliches Öl, von pyridinähnlichem Geruche. Schmelzpunkt 16° bis 18°, Siedepunkt 207° bis 208°, bei 213° corr. In der oben angeführten Literatur wird der Schmelzpunkt mit 16°, der Siedepunkt mit 213° corr. angegeben.

Die Analyse zeigte, dass der Körper Trichlorbenzol war.

Analyse:

0·2421 *g* Substanz gaben 0·5715 *g* Chlorsilber.

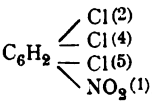
[1] Jungfleisch, Ann. de chimie et de phys. [4] 15, 264; Beilstein und Kurbatow, Ann., 192, S. 229.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_3Cl_3$	Gefunden
Cl	58·56	58·33

Darstellung von 1-Nitro-(2-4-5)-Trichlorbenzol.



Zur weiteren Identificierung des erhaltenen Trichlorbenzols wurde durch Nitrieren das schon beschriebene 1-Nitro-(2-4-5)-Trichlorbenzol dargestellt,[1] und verfuhren wir folgendermaßen: 5 *g* Trichlorbenzol wurden in einer Schüttelflasche mit ungefähr 10 *cm*³ concentrierter Salpetersäure (erhalten aus rauchender Salpetersäure durch Erhitzen bis zur Entfärbung) und mit 20 *cm*³ Schwefelsäure versetzt und etwa 20 Minuten unter Kühlung gut geschüttelt. Die Temperatur des Reactionsgemisches wurde nicht über 30° bis 35° steigen gelassen. Sobald sich ein fester Körper abschied, war die Einwirkung vollendet; es wurde das Nitrierungsgemenge in kaltes Wasser eingetragen, das abgeschiedene Nitroproduct abfiltriert, gut nachgewaschen und endlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das Product war in Ligroin, Äther und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Es zeigte den Schmelzpunkt von 55°. In der Literatur ist für das 1-Nitro-(2-4-5)-Trichlorbenzol der Schmelzpunkt 57° angegeben. Durch Behandlung des Nitrotrichlorbenzols mit Natronlauge ist es uns gelungen, zu einem Phenol zu gelangen, worüber wir demnächst berichten werden.

Im präparativen Theile der vorliegenden Arbeit wurden wir von Herrn J. Pollak unterstützt, dem wir an dieser Stelle bestens danken.

[1] Lesimple, Ann. 137, 123; vergl. Vohl, Zeitschr. für Chemie von Beilstein, Hübner und Fittig, 1867, 122; ferner Beilstein und Kurbatow, Ann., 192, 229 ff.

Digitized by Google

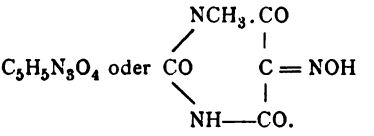
Über Methylviolursäure und Methyldilitursäure

von

Rudolf Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. März 1900.)

Methylviolursäure oder Methylisonitrosomalonylharnstoff.



Die Methylviolursäure wird analog der Violursäure und der von Techow[1] und mir[2] beschriebenen Dimethylviolursäure sehr leicht aus Methylalloxan und Hydroxylaminchlorhydrat erhalten. Schwierig ist nur die Beschaffung des Methylalloxans in der nöthigen Menge. Zunächst habe ich dazu Theobromin benützt, welches bekanntlich durch chlorsaures Kalium und Salzsäure in Methylalloxan und Methylharnstoff zerfällt; ersteres lässt sich durch Ausschütteln der Einwirkungsflüssigkeit mit Äther isolieren (vergl. Maly und Andreasch, Monatshefte für Chemie, *3*, 221 bis 239). Da aber das Methylalloxan in Äther verhältnismäßig schwer löslich ist, bedarf es oft wiederholter Ausschüttelungen, um den größten Theil zu gewinnen; es ist daher die Methode der Abscheidung nach E. Fischer als Dimethylalloxantin und Oxydieren des letzteren mit Salpetersäure beim Arbeiten im größeren Maßstabe vorzuziehen.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *27*, 3082—3089.

[2] Monatshefte für Chemie, *16*, 25—41.

Digitized by Google

Die Ausbeute an Methylalloxan ist aber in allen Fällen eine recht geringe, insbesondere auch, weil die Oxydation des Theobromins nicht glatt verläuft und hierbei auch stets die von H. Clemm näher beschriebene Oxy-3,7-Dimethylharnsäure entsteht.[1] Bei dem verhältnismäßig hohen Preise des Theobromins war ich bemüht, das Methylalloxan aus billigerem Ausgangsmateriale herzustellen. Schon E. Fischer hat darauf hingewiesen, dass die im Alloxankerne einfach methylierte Harnsäure ein passendes Ausgangsmaterial für die Darstellung von Methylalloxan abgeben würde.

Auf eine Anfrage meinerseits an die Firma von C. F. Boehringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim, ob die Methylharnsäure bereits im Handel zu beziehen sei, war die Firma so liebenswürdig, mir eine größere Menge von Methylharnsäure zur Verfügung zu stellen, und erlaube ich mir, dafür auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

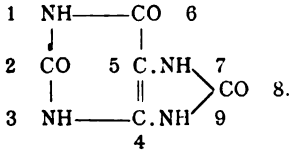
Das übersendete Präparat stellte ein lockeres, krystallinisches, weißes Pulver dar, das nach Angabe der Firma aus einem Gemenge von 3,9-Dimethylharnsäure, 3,7,9-Trimethylharnsäure, hauptsächlich aber aus 3-Methylharnsäure bestand.[2]

Für den besagten Zweck kam es hauptsächlich darauf an, eine im Alloxankerne nur einfach methylierte Harnsäure zu verwenden, damit die Präparate nicht etwa mit Dimethylsubstitutionsproducten verunreinigt wären, von denen bei den ziemlich gleichen Löslichkeitsverhältnissen kaum eine erfolgreiche Trennung zu erwarten war. Es wurde deshalb ein Versuch gemacht, der entscheiden sollte, ob das zur Verfügung stehende Product nicht doch vielleicht kleine Mengen einer

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *31*, 1450. Diese Oxy-3,7-Dimethylharnsäure wurde auch von mir und Maly beobachtet und für die dem Apocaffeïn homologe Verbindung (»Apotheobromin«, Monatshefte für Chemie, *3*, 328) gehalten; näher untersucht wurde sie nicht.

[2] Der Bezeichnung ist das Fischer'sche Schema zu Grunde gelegt:



Digitized by Google

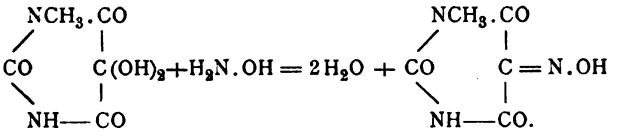
1,3-Dimethyl-, respective Trimethylharnsäure enthielte. Eine solche Säure musste bei kräftiger Oxydation Dimethylparabansäure oder Cholestrophan geben, das bei seiner verhältnismäßig geringen Löslichkeit in kaltem Wasser und seiner charakteristischen Krystallform leicht nachzuweisen war. Es wurden daher 4 *g* des Methylharnsäurepräparates mit 4·7 *g* Kaliumbichromat, 7 *g* concentrierter Schwefelsäure und 70 cm^3 Wasser längere Zeit am Rückflusskühler gekocht; die grüne Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand aus Wasser umkrystallisiert. Es wurde nur Methylparabansäure vom Schmelzpunkte 149° erhalten, ohne jede Beimengung des leicht erkennbaren Cholestrophans.

Es wäre freilich noch die Möglichkeit vorhanden gewesen, dass das Ausgangsmateriale unveränderte Harnsäure oder solche enthalten hätte, welche nur in der Stellung 7 oder 9 methyliert gewesen wäre. Dadurch wäre bei der Oxydation gewöhnliches Alloxan entstanden, das aber in Äther unlöslich ist. Nachdem aber die Methylviolursäure stets dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt aufwies, gleichgiltig, ob sie aus durch Ätherausschüttelung isoliertem Alloxan oder aus solchem dargestellt war, das über dem Umwege über das Alloxantin erhalten wurde, so entfiel auch dieses letzte Bedenken, und es wurde im folgenden stets der zuletzt angedeutete Weg zur Isolierung des Methylalloxans gewählt.

Die Methylharnsäure wurde in Mengen von je 5 *g* mit 22 cm^3 Salzsäure von 1·06 Dichte in mehrere Bechergläser vertheilt, diese in ein auf 45° erwärmtes Wasserbad gesetzt und nun in kleinen Partien im Laufe von etwa $1^1/_2$ Stunden je 1·1 *g* feingepulvertes Kaliumchlorat unter häufigen Umschütteln eingetragen. Nach beendeter Oxydation, die sich durch vollkommene Lösung der Säure anzeigte, wurden die Flüssigkeiten vereinigt, die chlorigen Producte durch einen durchgesaugten Luftstrom entfernt, das Methylalloxan durch Schwefelwasserstoff reduciert und das gebildete Dimethylalloxantin aus warmem Wasser umkrystallisiert. Das Alloxantin wurde dann mit wenig Salpetersäure zu einem dicken Brei angerührt, und die festwerdende Masse zur Entfernung des Säureüberschusses über Natronkalk und Schwefelsäure in den Vacuumexsiccator

Digitized by Google

gestellt. Das Alloxan wird ohne weitere Reinigung mit der etwa $1^1/_2$ Molecülen entsprechenden Menge Hydroxylaminchlorhydrat auf nicht kochendem Wasserbade in ziemlich concentrierter Lösung erwärmt. Bald beginnt die Abscheidung der Methylviolursäure; man lässt nun erkalten und saugt nach längerem Stehen ab. Die Mutterlaugen geben gewöhnlich bei weiterem Einengen noch kleine Mengen des neuen Körpers. Immerhin ließ auch jetzt die Ausbeute noch zu wünschen übrig, da aus je 30 *g* Methylharnsäure gewöhnlich nur 5 bis 6 *g* des gewünschten Productes erhalten wurden. Die Bildung der Säure erfolgt nach dem Schema:



Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser ist das Product vollkommen rein. Es bildet darnach feine Nadeln, welche zu Krusten oder warzigen Körnern zusammengelagert sind; die Farbe ist weiß, mit einem schwachen Stich ins Gelbe, etwa wie Bromsilber. Die Methylviolursäure löst sich in kaltem Alkohol, noch leichter in heißem, ebenso in Aceton; Äther löst nur wenig davon auf. Die wässerigen Lösungen haben in dickerer Schichte eine schwach violette Färbung, und werden beim Erwärmen merklich intensiver gefärbt, entsprechend der mit der Wärme zunehmenden Ionisation. Die lufttrockene Säure verliert beim Erhitzen auf 90° 1 Molecül Wasser, wie folgende Zahlen ausweisen:

I. 0·324 *g* Substanz verloren 0·0303 *g* Wasser.
II. 0·211 *g* Substanz verloren 0·0203 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_5N_3O_4+H_2O$ [1]	Gefunden	
		I.	II.
H_2O.....	9·52	9·35	9·62

[1] Bei der Berechnung der Procentzahlen der in der vorliegenden Notiz beschriebenen Verbindungen sind die neuen von der Atomgewichts-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft für das Jahr 1900 aufgestellten Atomgewichte zugrunde gelegt.

Digitized by Google

Die Analyse der wasserfreien Substanz ergab:

I. 0·2937 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·3758 *g* Kohlendioxyd und 0·0812 *g* Wasser, entsprechend 0·1025 *g* Kohlenstoff und 0·0091 *g* Wasserstoff.

II. 0·186 *g* Substanz gaben 39·9 cm^3 Stickstoff bei 18° und 750 *mm* Barometerdruck, entsprechend 0·0456 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C	60·00	35·05	34·90	—
H_5	5·05	2·95	3·10	—
N_3	42·12	24·61	—	24·51
O_4	64·00	37·39	—	—
Mol. =	171·17	100·00		

Es wurde übrigens auch versucht, aus der Oxydationsflüssigkeit der Methylharnsäure, welche ja Methylalloxan neben überschüssiger Salzsäure und Chlorkalium enthält, die Violursäure direct durch Hydroxylaminchlorhydrat darzustellen, aber leider ohne Erfolg, respective ohne bessere Ausbeute, die im Gegentheile meist viel geringer war als nach obigem Verfahren. Auch ein theilweises Neutralisieren der vorhandenen großen Salzsäuremenge änderte daran nichts.

Salze der Methylviolursäure.

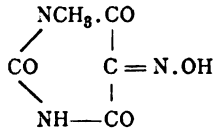
Nach den interessanten Ausführungen von A. Hantzsch: »Zur Constitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen«[1] und den sich anschließenden Untersuchungen von J. Guinchard: »Über die farbigen Salze aus Violursäure und anderen ringförmigen Oximidoketonen«[2] kommt die Formel eines Isonitrosomalonylharnstoffes nur der festen, farblosen Violursäure zu, welche eigentlich als Pseudosäure zu bezeichnen ist. Die violetten Lösungen der Säure enthalten mindestens

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *32*, 575 bis 600.

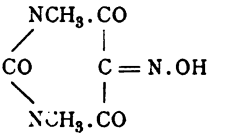
[2] Ibid., *32*, 1723 bis 1741.

Digitized by Google

theilweise die echte Violursäure, welcher die farbigen Ionen zukommen. Bei der großen Ähnlichkeit der Methyl- und der Dimethylviolursäure mit der nicht substituierten Säure wird man nicht fehl gehen, wenn man für diese Säuren die gleichen Beziehungen annimmt; der stricte Beweis dafür ist freilich erst durch die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens der Säurelösungen zu erbringen. Die bisher gebrauchten Formeln kommen also nur den festen, nicht dissociierten Körpern zu:

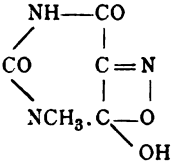


Feste Methylpseudoviolursäure.



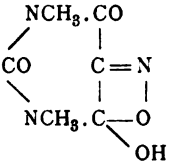
Feste Dimethylpseudoviolursäure.

In wässeriger Lösung tritt bereits Umlagerung und Ionisierung ein, und zwar zunehmend mit der Temperatur, wie sich aus der Intensitätsänderung der Färbung der betreffenden Lösungen ergibt, etwa in folgender Art:



Methylviolursäure.

und



Dimethylviolursäure.

Von diesen echten Violursäuren leiten sich auch die farbigen Salze ab.

Beide Säuren geben auch mit reinstem alkalifreiem Wasser merkbar violette Lösungen. Eine Lösung von $v = 32$, also einem Grammolekel in 32 *l* Wasser entsprechend, war in beiden Fällen von fast demselben Farbentone wie eine entsprechende Lösung der gewöhnlichen Violursäure.[1]

---

[1] Für die Darstellung der Violursäure empfiehlt Guinchard (l. c. S. 1739), statt des umständlichen Verfahrens von Ceresole Alloxan mit Hydroxylamin in wässeriger Lösung auf dem Wasserbade zu erwärmen. Ich möchte dem noch beifügen, dass man auch die immerhin mühsame Isolierung der Alloxans umgehen kann. Man oxydiert Harnsäure (5 *g* in 22 *cm*³ Salzsäure von 1·06

Digitized by Google

Noch möchte ich einen Punkt hervorheben, der die weitgehenden Analogien der Violursäuren mit den farblosen Oximidoketonen und Nitrolsäuren zeigt, das ist die Existenz gelber saurer Alkalisalze bei der Dimethylviolursäure, während es allerdings nicht gelang, bei der Methylviolursäure oder der nicht substituierten Säure analoge Verbindungen herzustellen. Diese sauren Salze, z. B. der Zusammensetzung $C_6H_6KN_3O_4+C_6H_7N_3O_4$ entstehen leicht beim Zusammenbringen der der Zusammensetzung entsprechenden Mengen von Dimethylviolursäure und Ätzkali oder noch besser von Kaliumacetat. Guinchard hat analoge Salze von Methyl-, respective Phenyloximidooxazolon erhalten. Neutralisiert man dagegen Violursäure oder Methylviolursäure zur Hälfte mit Kalilauge oder bringt man die Säuren mit der berechneten Menge von Kalium- oder Natriumacetat zusammen, so erhält man beim Einengen der violetten Lösungen stets nur die violetten oder blauen, neutralen Salze, denen unverbundene Säure beigemischt ist. Saure Salze waren also auf diesem Wege nicht erhältlich, möglicherweise bilden sie sich bei Ausschluss von Wasser in alkoholischer Lösung durch die entsprechenden Alkoholate, wie dieses Verfahren von Guinchard bei den Oximidooxazolonen angewendet wurde. Versuche wurden darüber nicht angestellt. Ich glaube aber, dass die Nachbarschaft der nicht ersetzten Imidgruppe und der damit geänderte Charakter der Verbindung der Bildung saurer Salze hinderlich ist.

Die Methylviolursäure ist eine ziemlich starke Säure, die Carbonate und Acetate zerlegt; die Lösungen der Salze sind tiefveilchenfarben gefärbt; in fester Form sind sie mit wenigen Ausnahmen (z. B. Silbersalz) violett oder prächtig roth gefärbt. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter heftigem Aufschäumen und Entwicklung purpurrother Dämpfe.

---

spec. Gew. vertheilt) bei 45° mit chlorsaurem Kalium (1·2 *g*) genau in der Weise, wie dies oben bei der Methylharnsäure beschrieben wurde, versetzt dann die von überschüssigem Chlor befreite Lösung direct mit etwa $1^1/_2$ Moleculargewicht Hydroxylaminchlorhydrat und erwärmt am nicht kochenden Wasserbade. Ausbeute an Rohproduct 4·35 *g*, was ungefähr 84% der Theorie entspricht.

Digitized by Google

Kaliumsalz, $C_5H_4KN_3O_4$.

Dasselbe wurde durch Neutralisation der freien Säure mit Kalilauge, Einengen der Flüssigkeit und Fällung mit Alkohol in Gestalt pfirsichblüthrother Nädelchen erhalten, die nach dem Trocknen licht himmelblau werden. Das exsiccatortrockene Salz verliert bei 90° nichts an Gewicht.

0·325 *g* Substanz gaben nach dem Abrauchen mit verdünnter Schwefelsäure 0·1336 *g* Kaliumsulfat, entsprechend 0·060 *g* Kalium.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
K.....	18·70	18·46

Natriumsalz, $C_5H_4NaN_3O_4+1^1/_2\,H_2O$.

Wird leicht aus der freien Säure durch Ätznatron oder Natriumacetat erhalten. Die tief violettrothe Lösung scheidet nach dem Einengen in der Kälte rothbraune Krystalldrusen ab.

0·239 *g* Substanz verloren bei 90° 0·039 *g* Wasser und gaben beim Abrauchen 0·0798 *g* Natriumsulfat, entsprechend 0·02587 *g* Natrium.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O.....	12·27	12·55
Na.....	10·46	10·82

Die Lösungen der Alkalisalze geben mit Silbernitrat einen schmutzig grüngrauen Niederschlag, desgleichen mit Kupfersalzen einen olivengrünen; mit Eisenoxydsalzen geben sie, wie übrigens auch die freie Säure, eine intensiv indigblaue Lösung. Filtrierpapiere, welche mit der Lösung der Säure oder ihrer Salze in Berührung kamen, zeigten beim Trocknen immer die Blaufärbung infolge des Eisengehaltes.

Ammoniumsalz, $C_5H_4(NH_4)N_3O_4$.

Dasselbe wird durch Auflösen der Säure in Ammoniakflüssigkeit und Verdampfen in Gestalt rothvioletter Krusten erhalten.

Digitized by Google

0·234 *g* der bei 90° getrockneten Substanz neutralisierten, nach Kjeldahl verbrannt, 10 *cm*³ Halbnormalsäure, entsprechend 0·0702 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	29·83	30·00

Calciumsalz, $(C_5H_4N_3O_4)_2Ca$.

Man kann dasselbe durch Kochen der freien Säure mit Calciumcarbonat erhalten, doch bedarf man dazu ziemlich großer Wassermengen, da das Salz selbst in kochendem Wasser nicht leicht löslich ist. Besser wird es durch Mischen von methylviolursaurem Natrium mit Chlorcalcium und eventuellem Einengen der Lösung in Gestalt eines unscheinbaren braunvioletten Pulvers erhalten.

0·317 *g* der bei 90° getrockneten Substanz wurden in Salzsäure gelöst, mit oxalsaurem Ammon und Ammoniak gefällt etc. und gaben 0·0816 *g* kohlensauren Kalk, entsprechend 0·03264 *g* Calcium.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Ca	10·52	10·30

Baryumsalz, $(C_5H_4N_3O_4)_2Ba$.

Dasselbe, aus der Säure und Baryumcarbonat dargestellt, bildete nach dem Einengen und Erkaltenlassen des Filtrates prächtig carmoisinrothe, kleine Prismen. Das lufttrockene Salz ist krystallwasserfrei und verliert bei 120° nichts an Gewicht.

I. 0·2784 *g* Substanz gaben, in Salzsäure gelöst, nach dem Fällen mit Schwefelsäure 0·1361 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·0801 *g* Baryum.

II. 0·3218 *g* Substanz gaben, in gleicher Weise behandelt, 0·1563 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·09198 *g* Baryum.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba	28·76	28·77	28·58

Digitized by Google

Bleisalz, $(C_5H_4N_3O_4)_2Pb+3H_2O$.

Aus der tiefvioletten Lösung, welche durch Kochen der Säure mit Bleicarbonat entsteht, setzen sich beim Erkalten aus dünnen Nadeln bestehende Krusten von prächtig pfirsichblütrother Farbe ab; abfiltriert erhält man eine Krystallmasse von der Farbe des Lithiumglimmers. Beim Erhitzen auf über 100° verliert das Salz an Gewicht, annähernd einem Krystallwassergehalte von 3 Molecülen entsprechend; dabei färbt es sich schmutzigroth. Leider fehlte es mir an Materiale, um die Analyse wiederholen zu können, so dass die Angabe über den Krystallwassergehalt nicht ganz verlässlich ist.

0·2022 *g* Substanz verloren 0·0194 *g* Wasser und gaben beim Fällen mit Schwefelsäure 0·1006 *g* Bleisulfat, entsprechend 0·0687 *g* Blei.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O.....	9·00	9·59
Pb	34·41	33·98

Cadmiumsalz, $(C_5H_4N_3O_4)_2Cd+6H_2O$.

Das Salz bildet prächtig scharlachrothe Krystalle; zur Analyse wurde es im Exsiccator getrocknet.

0·1499 *g* Substanz verloren bei 90° 0·0275 *g* Wasser und gaben nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff 0·0386 *g* Schwefelcadmium, entsprechend 0·030 *g* Cadmium.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O.....	18·56	18·35
Cd	20·04	20·01

Kupfersalz, $(C_5H_4N_3O_4)_2Cu+3H_2O$.

Beim Kochen der Methylviolursäure mit Kupfercarbonat färbt sich die Flüssigkeit olivengrün; das Filtrat gibt beim Einengen schmutziggrüne krystallinische Krusten. Im Trockenschranke färbt sich das Salz unter Wasserabgabe violettbraun.

Digitized by Google

0·201 *g* Substanz verloren 0·024 *g* Wasser und gaben beim Abrauchen mit Salpetersäure 0·036 *g* Kupferoxyd, entsprechend 0·0287 *g* Kupfer.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O.....	11·80	11·94
Cu.....	13·89	14·27

Zinksalz, $(C_5H_4N_3O_4)_2Zn+H_2O$.

Aus Zinkoxyd und Methylviolursäure bereitet; die violette Lösung gibt nach dem Einengen im Exsiccator hellcarminrothe Krystallkörner, die auch in kaltem Wasser ziemlich löslich sind. Zur Analyse wurde die Substanz in Salzsäure gelöst, das Zink durch Natriumcarbonat gefällt und als Zinkoxyd gewogen.

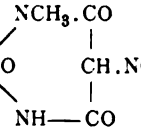
0·2922 *g* Substanz verloren 0·013 *g* Wasser und gaben 0·0564 *g* Zinkoxyd, entsprechend 0·0453 *g* Zink.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O.....	4·25	4·45
Zn.....	15·43	15·50

Methyldilitursäure oder Methylnitromalonylharnstoff.

$C_5H_5N_3O_5+1^1/_2H_2O$ oder



$+1^1/_2H_2O$.

Die Methyldilitursäure wird sehr leicht durch Oxydation der Methylviolursäure mittels concentrierter Salpetersäure erhalten. Man rührt zu diesem Zwecke die feingeriebene Violursäure in Mengen von je 5 *g* in einer Reibschale mit concentrierter farbloser Salpetersäure zu einem dicken Brei an; unter starker Entwicklung nitroser Dämpfe tritt alsbald Einwirkung ein. Sobald die Haupteinwirkung vorüber ist und die Masse erstarrt, stellt man über Schwefelsäure und Natronkalk

Digitized by Google

und lässt den Säureüberschuss verdunsten. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, worin sich die Säure mit intensiv gelber Farbe auflöst, erhält man sie in Gestalt feiner Nädelchen, die zu pinselförmigen Gebilden zusammengelagert sind.

Die trockene Säure ist dagegen vollkommen weiß. Einmal wurden bei langsamem Verdunsten größere tafelförmige Krystalle erhalten, die schon beim Liegen an der Luft verwitterten, trübe wurden und zerfielen. Es scheint, als ob die Säure je nach den Bedingungen mit verschiedenem Wassergehalte krystallisieren würde.

Bis zur Gewichtsconstanz bei 60 bis 80° getrocknet, entsprach der Verlust $1^1/_2$ Molecülen Wasser, wie folgende Zahlen ausweisen.

0·2744 *g* lufttrockener Substanz verloren 0·035 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O.....	12·62	12·76

Die getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Werte:

I. 0·3078 *g* Substanz lieferten, im Bajonnettrohre mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt, 0·360 *g* Kohlendioxyd und 0·079 *g* Wasser, entsprechend 0·0989 *g* Kohlenstoff und 0·00886 *g* Wasserstoff.

II. 0·1816 *g* bei 90° getrockneter Substanz gaben 36·3 cm^3 Stickstoff bei 15° C. und 734 *mm* Barometerdruck, entsprechend 0·04115 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

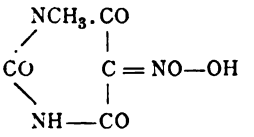
	Berechnet für $C_5H_5N_3O_5$		Gefunden	
			I.	II.
C_5	60·00	32·06	32·13	—
H_5	5·05	2·70	2·88	—
N_3	42·12	22·50	—	22·66
O_5	80·00	42·74	—	—
Mol. =	187·17	100·00		

Digitized by Google

Löst man die Säure in heißem Wasser und kühlt rasch ab, so fällt sie als krystallinischer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskope aus dicken, zugespitzten Prismen besteht. Die Säure löst sich auch in Alkohol und Aceton, besonders in der Wärme, weniger ist sie in Äther löslich. Im Capillarröhrchen erhitzt, schmilzt die wasserfreie Säure unter starker Zersetzung bei 143°. Beim Zerreiben wird die Säure stark elektrisch.

Salze der Methyldilitursäure.

Die gelben Lösungen der Methyldilitursäure haben etwa die Färbung verdünnterer Pikrinsäurelösungen und reagieren stark sauer; die Säure zerlegte Carbonate schon in der Kälte. Auch hier leiten sich die Salze nicht von der wirklichen Nitrosäure, sondern von der damit isomeren Isonitrosäure:



ab, der auch die wässerige Säurelösung entspricht.[1]

Zunächst wurde die Basicität der Säure durch Titration derselben mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge unter Zuhilfenahme von Phenolphtaleïn als Indicator festzustellen gesucht.

0·2388 *g* wasserfreier Säure verbrauchten bis zur Rothfärbung 12·75 *cm*³ $^1/_{10}$-Normalnatronlauge.

	Berechnet für 1 Molecül NaOH	Gefunden
NaOH....	51·19 *mg*	51·08 *mg*.

Die Säure bildet daher mit 1 Äquivalente Base neutralreagierende Salze, doch scheinen auch basische Salze mit 2 Äquivalenten zu existieren. Die Salze entstehen leicht durch Zusammenbringen der Säure mit den Hydroxyden oder Carbonaten der Metalle. Ihre Lösungen sind meist lebhaft gelb gefärbt,

[1] Hantzsch, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *32*, 575 und 607, ferner A. F. Hollemann, Rec. d. trav. chim. de Pays-Bas, *16*, 162; chem. Centralblatt, 1897, 2, 266.

Digitized by Google

wie die der freien Säure. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter schwacher Verpuffung.

Kaliumsalz, $C_5H_4KN_3O_5$.

Dieses Salz ist in kaltem Wasser ungemein schwer löslich und entsteht selbst beim Zusammenbringen der freien Methyldilitursäure mit Kaliumsalzen, ja selbst mit Chlorkalium in Gestalt eines schweren weißen Niederschlages, der ähnlich wie Baryumsulfat an den Gefäßwänden sich hinaufzieht, aber sich leicht abfiltrieren lässt. Es wird selbst beim Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure nur theilweise zersetzt. In heißem Wasser löst es sich auch ziemlich schwer mit gelblicher Farbe und kann daraus ohne Zersetzung umkrystallisiert werden. Das exsiccatortrockene Salz verliert bei 110° nichts an Gewicht.

0·238 *g* Substanz gaben beim Abrauchen mit verdünnter Schwefelsäure 0·0927 *g* Kaliumsulfat, entsprechend 0·04164 *g* Kalium.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
K.....	17·38	17·50

Natriumsalz, $C_5H_4NaN_3O_5+H_2O$.

Wurde durch Eindampfen der mit Ätznatron neutralisierten Säurelösung in Gestalt sehr feiner weißer Nädelchen erhalten, die sich beim Erhitzen unter Wasserverlust gelb färben.

0·2062 *g* Substanz verloren bei 90° 0·0165 *g* Wasser und gaben 0·0636 *g* Natriumsulfat, entsprechend 0·02062 *g* Natrium.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O.....	7·93	8·00
Na.....	10·12	10·00

Ammoniumsalz, $C_5H_4(NH_4)N_3O_5$.

Während das Ammoniumsalz der Dimethyldilitursäure durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist, besitzt

Digitized by Google

hier das Ammoniumsalz viel größere Löslichkeit und wird beim Eindampfen der Lösung in feinen, lebhaft glänzenden Nädelchen erhalten.

·1995 *g* des bei 90° getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen 48·8 *cm*³ Stickstoff bei 23·5° und 752·3 *mm* Druck, entsprechend 54·56 *mg* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	27·50	27·35

Baryumsalz, $(C_5H_4N_3O_5)_2Ba+H_2O$.

Das Salz wurde durch Kochen der freien Säure mit Baryumcarbonat hergestellt; es bildete kleine gelblichweiße Krystallblättchen.

0 261 *g* des lufttrockenen Salzes verloren bei 90° 0·010 *g* Wasser und gaben beim Fällen mit Schwefelsäure 0·115 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·06768 *g* Baryum.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O.....	3·42	3·83
Ba	26·04	25·93

Strontiumsalz, $(C_5H_4N_3O_5)_2Sr+3H_2O$.

Kocht man die Säure mit Strontiumcarbonat und filtriert heiß, so erstarrt das Filtrat zu kugeligen Rosetten, welche aus feinsten Nadeln zusammengesetzt sind. Lufttrocken ist das Salz rein weiß;[1] beim Trocknen im Trockenschranke verliert es Krystallwasser und färbt sich gelb.

0·2832 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0294 *g* Wasser und gaben 0·1006 *g* Strontiumsulfat, entsprechend 0·048 *g* Strontium.

[1] Das dimethyldilitursaure Strontium wurde von mir seinerzeit in lichtblauen Krystallen erhalten; bei wiederholter Darstellung erhielt ich aber nur Präparate von lichtgrünlicher Farbe. Es muss deshalb mein damaliges Präparat in irgend einer Weise verunreinigt gewesen sein (Eisen, Dimethylviolursäure?).

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O.....	10·52	10·38
Sr	17·04	16·95

Bleisalz, $C_5H_4N_3O_5.Pb.OH+2^1/_2H_2O$ (?).

Durch Fällung einer warmen Lösung der freien Säure mit einer ebenfalls heißen Lösung von essigsaurem Blei wurde ein pulverförmiger weißer Niederschlag erhalten, während beim Erkalten sich noch Krystallwarzen ausschieden. Die gefundenen Zahlen stimmen zu der obigen Formel eines basischen Salzes. Leider fehlte mir zu einer Wiederholung des Versuches das Materiale.

0·3176 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0318 *g* Wasser und gaben 0·2123 *g* Bleisulfat, entsprechend 0·145 *g* Blei.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O.....	9·90	10·01
Pb	45·46	45·65

Cadmiumsalz, $(C_5H_4N_3O_5)_2Cd+2H_2O$.

Aus dem Carbonate und der Säure bereitet, bildet es beim Stehenlassen der Lösung über Schwefelsäure kugelförmige, aus feinen Nadeln bestehende Krystalldrusen von lichtgelber Farbe.

0·2608 *g* Substanz verloren bei 90° 0·0183 *g* Wasser und gaben nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff 0·717 *g* Schwefelcadmium, entsprechend 0·0558 *g* Cadmium.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O.....	6·92	7·02
Cd	21·58	21·39

Digitized by Google

Die zweifach methylierte Dilitursäure oder Nitrobarbitursäure zerfällt, wie ich nachgewiesen habe,[1] bei gemäßigter Einwirkung der Basen unter Wasseraufnahme in Kohlendioxyd und Dimethylnitromalonamid, das selbst den Charakter einer Säure besitzt. Es war nun wünschenswert, zu untersuchen, ob auch die Monomethylnitrobarbitursäure sich in ähnlicher Weise verhalten würde, d. h. ob aus ihr ein Monomethylnitromalonamid entstünde. Nach den vorliegenden Erfahrungen war dies allerdings wenig wahrscheinlich, da einerseits wohl Caffeïn und Tetramethylharnsäure, nicht aber Theobromin eine Aufspaltung des Alloxanringes bei der Alkalieinwirkung ergeben.[2] Die schon früher ausgesprochene Vermuthung, dass sich ein Methylnitromalonamid nicht bilden dürfte, hat sich in der That bestätigt; die Methyldilitursäure ist Basen gegenüber von großer Beständigkeit und verändert sich selbst bei halbstündigem Kochen mit Barytwasser nicht oder doch nur in geringem Grade. Mehrere Gramme der Verbindung wurden mit der etwas mehr als zwei Molecülen entsprechenden Menge Barythydrat, letzteres in heißem Wasser gelöst, versetzt. Dadurch fiel sofort ein gelblichweißer Niederschlag aus, jedenfalls ein basisches Salz der Säure. Nach halbstündigem Kochen, wobei schwacher Methylamingeruch auftrat, wurde der Niederschlag abgesaugt, das Filtrat durch Kohlendioxyd vom Barytüberschusse befreit und die Lösung eingeengt. Es hinterblieben nur wenige Tropfen eines Syrups, die nicht weiter untersucht wurden.

Es musste sich also das eventuelle Zersetzungsproduct im Barytniederschlage befinden. Derselbe wurde deshalb mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei nur geringe Kohlensäureentwicklung eintrat, ein Beweis, dass sich diese nur in untergeordneter Weise gebildet hatte. Das stark gelb gefärbte Filtrat ergab beim Einengen unveränderte Methyldilitursäure.

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 651.

[2] Wie ich schon in der letzten Abhandlung (Monatshefte für Chemie, *16*, 663) hingewiesen habe, zeigen die Cyanurverbindungen ein analoges Verhalten; durch die interessanten Untersuchungen von Fischer und O. Diels (Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *31*, 3273 und *32*, 691) ist die große Ähnlichkeit der Cyanurverbindungen mit der Puringruppe in noch viel weitgehender Weise bestätigt worden.

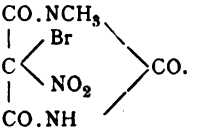
Digitized by Google

Dieselbe ist also mit Ausnahme eines kleinen Antheiles, der weiter zerfiel, nicht verändert worden und konnte in einer Menge von über 90% des in den Versuch gezogenen Materiales zurückgewonnen werden. Dimethyldilitursäure wird unter denselben Umständen schon nach zehn Minuten langem Kochen vollständig in Kohlensäure und Dimethylnitromalonamid, das als Barytsalz in Lösung bleibt, während erstere als Baryumcarbonat ausfällt, zerlegt.

Ebenso resultatlos verlief die Einwirkung von Ätzkali oder Ätznatron, durch welche Dimethyldilitursäure schon nach kurzem Stehen die besagte Zerlegung erleidet; auch hier wurde nach zehntägiger Einwirkung fast die ganze Säure zurückerhalten.

Methylbromdilitursäure.

$C_5H_4BrN_3O_5$ oder



Da in der Dimethylnitrobarbitursäure das letzte Wasserstoffatom des Malonsäurerestes sehr leicht durch Brom oder Chlor substituiert wird, war ein analoger Verlauf des Processes auch hier zu erwarten. Man löst die Methyldilitursäure in warmem Wasser auf und tropft Bromwasser zu, dessen dunklere Farbe sofort verschwindet; sobald überschüssiges Brom bemerkbar ist, was dann eintritt, wenn ein Molecül Brom auf ein Molecül Säure verbraucht worden ist, beginnt die Abscheidung eines schweren weißen Krystallpulvers, das unter dem Mikroskope vierseitige Prismen darstellt, die oft kreuzweise gelagert sind. Nach dem Absaugen und dem Trocknen über Natronkalk und Schwefelsäure ist der neue Körper analysenrein. Aus warmem Wasser lässt sich der Körper anscheinend nur unter theilweiser Zersetzung umkrystallisieren; ziemlich löslich ist die Substanz in Alkohol, Äther und Aceton. Die Methylbromdilitursäure schmilzt bei 138 bis 139° unter starker Gasentwicklung und Zersetzung. Auf Lackmuspapier, mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, reagiert die Substanz stark sauer.

Digitized by Google

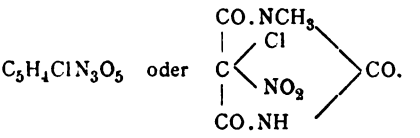
0·260 *g* Substanz gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk etc. 0·1853 *g* Bromsilber, entsprechend 0·07885 *g* Brom.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_4BrN_3O_5$	Gefunden
Br.....	30·05	30·33

Methylchlordilitursäure.

$C_5H_4ClN_3O_5$ oder



Fügt man Chlorwasser zu einer concentrierten wässerigen Lösung der Methyldilitursäure, so verschwindet die gelbe Farbe nach und nach, die Lösung trübt sich, aber das entstandene Product lässt sich schwierig isolieren. Besser leitet man das Chlor direct in die Säurelösung unter Umschütteln ein, wobei eine krystallinische Abscheidung erfolgt. Sobald die gelbe Farbe der Dilitursäure verschwunden ist, unterbricht man den Chlorstrom und schüttelt die Flüssigkeit sammt der Abscheidung sofort mit Äther aus. Die abgehobene Ätherlösung wird bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, wodurch das gesuchte Product theils in tafelförmigen Krystallen, theils als amorpher Firnis zurückbleibt, der alsbald von selbst in radial ausstrahlenden Nadeln krystallisiert.

Man rührt mit etwas kaltem Wasser an, saugt rasch ab und bringt die Substanz über Natronkalk in den Vacuumexsiccator. Einmal trocken, ist die Substanz haltbar, nur in Berührung mit Wasser wird sie bald in leichter lösliche, zum Theile sehr gut krystallisierende Producte verwandelt, die aber nicht weiter untersucht wurden. Die neue Säure ist auch in Weingeist und Aceton, weniger in Chloroform löslich; beim Kochen mit Wasser spaltet sich sofort Salzsäure ab. Methylchlornitrobarbitursäure schmilzt bei 121°.

0·3364 *g* Substanz wurden nach dem Glühen mit Ätzkalk etc. mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung gefällt und der Überschuss mit

Digitized by Google

Rhodankalium nach Volhard zurücktitriert; verbraucht wurden 15·2 *cm*³ $^1/_{10}$-Normalsilberlösung, entsprechend 0·05396 *g* Chlor.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_4ClN_3O_5$	Gefunden
Cl.....	16·00	16·04

Jodlösung, sowohl alkoholische, wie Jodjodkaliumlösung, wirken unter denselben Umständen auf Methyldilitursäure nicht ein.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylpropandiol

von

Alois Fischer und **Berthold Winter.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1900.)

Vor einigen Jahren stellten Apel und Tollens durch Condensation mittels Kalk aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd ein Product her, welchem sie die Formel $(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$ zuschrieben und dem sie den Namen Pentaglycol gaben. Zur selben Zeit condensierte Just[1] unter dem Einflusse von alkoholischem Kali dieselben Aldehyde, zwei Molecüle Isobutyr- und ein Molecül Formaldehyd, und erhielt ein Condensationsproduct, das sich mit dem von Apel und Tollens hergestellten Pentaglycol identisch erwies.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben stellten wir nun Versuche an über den Einfluss von Schwefelsäure in verschiedenen Concentrationen auf das genannte Glycol und unternahmen es, die hiebei entstehenden Körper zu untersuchen.

Das Pentaglycol $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}$ wurde nach den Angaben Just's in Form von farblosen Krystallen erhalten, welche, aus Benzol umkrystallisiert, in prachtvollen Nadeln ausfielen.

Auf dieses Glycol (20 *g*) ließen wir 20procentige Schwefelsäure (120 *g* Wasser und 30 *g* Schwefelsäure) einwirken. Da in der Kälte keine Reaction eintrat, wurde unter Rückfluss vier Stunden lang gekocht. Bei der hierauf vorgenommenen

[1] Monatshefte für Chemie, Just 1896.

Digitized by Google

Wasserdampfdestillation wurde das übergehende Öl von dem schwereren Wasser mittels einer Bürette sofort getrennt. Wir erhielten auf diese Weise einige Tropfen eines hellgelben Öles, aber in so geringer Ausbeute, dass an eine Verwertung dieser Darstellungsweise für die weiteren Untersuchungen nicht zu denken war.

Versuche im Einschmelzrohr.

Zur Erzielung einer besseren Ausbeute wurden 40 *g* Glycol mit 20procentiger Schwefelsäure (im gleichen Verhältnisse wie früher) in Einschmelzröhren eingeschlossen und im Kanonenofen erhitzt. Da wir für die Dauer der Einwirkung und für die Höhe der Temperatur, welche der Bildung der zu erwartenden Producte besonders günstig sind, keine Anhaltspunkte hatten, so waren die Versuchsbedingungen anfangs ganz willkürlich gewählt.

Zunächst wurden die Röhren durch acht Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich eine beträchtliche Menge eines dunkel gefärbten Öles ab, das aber nicht der Gesammtmenge des verwendeten Glycols entsprach. Wir setzten daher das Erhitzen bei auf 180° gesteigerter Temperatur weitere zehn Stunden fort; nach dem Erkalten wurde eine beträchtliche Zunahme der Ölschichte bemerkt. Da aber die Trübung noch immer nicht vollständig geschwunden war, wurde das Erhitzen auf weitere zehn Stunden ausgedehnt. Abermals konnte eine Zunahme des Öles constatiert werden, das sich nunmehr sofort von der untenstehenden klar gewordenen Flüssigkeit abhob.

Die Röhren zeigten beim Öffnen keinen Druck. Ihr Inhalt wurde in einem Scheidetrichter von der wässerigen Schichte getrennt, mit kaliumbicarbonathaltigem Wasser zur Entfernung der noch vorhandenen Schwefelsäure und dann mit destilliertem Wasser gewaschen und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet.

Bei der Destillation des Öles erhielten wir drei Fractionen, eine bei 85—100° übergehende, eine ganz geringe Menge einer bei 100—160° siedenden Flüssigkeit, die Hauptmenge destillierte zwischen 160—190°.

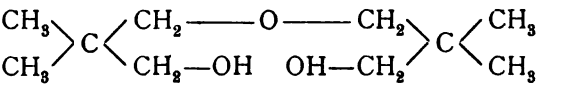
Bei den folgenden Destillationen theilte sich die zweite Fraction auf die erste und dritte auf. Immerhin blieb die

Digitized by Google

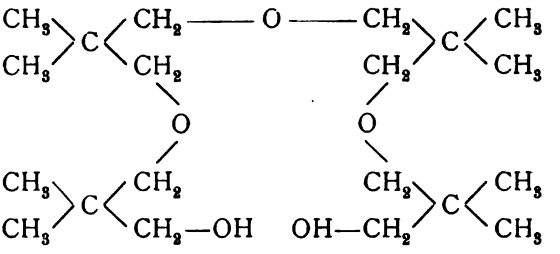
Quantität der niederen Fraction (85—100°) so gering, dass die weitere Rectificierung auf einen späteren Zeitpunkt verschoben werden musste, bei dem uns eine größere Quantität von diesem Producte zur Verfügung stehen würde. Die zwischen 160—190° siedende Fraction wurde wiederholt destilliert und ergab nun eine bei 180° siedende Flüssigkeit, über deren Eigenschaften und Verhalten wir weiter unten berichten.

Als Rückstand bei der Destillation erhielten wir eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche im Vacuum bei 15—20 *mm* Druck destilliert wurde. Da trotz wiederholt vorgenommener Destillation kein constant übergehendes Product erhalten werden konnte, wurde auf die Untersuchung dieses Körpers verzichtet. Es dürften hier eine ganze Reihe hochmolecularer Verbindungen entstanden sein, welche den Sauerstoff theils in äther-, theils in alkoholartiger Form gebunden enthalten.

Zum Beispiel



oder es treten vier Molecüle Glycol zusammen:



Zur Erzielung einer besseren Ausbeute der niedersiedenden Fraction wurden die Versuchsbedingungen geändert.

Nachfolgende Tabelle gibt Aufschluss über die Concentration der Schwefelsäure, die Temperatur, die Dauer der Einwirkung und über die hievon abhängigen Ausbeuten der einzelnen Bestandtheile, wenn man 10 *g* des trockenen Pentaglycols der Einwirkung von Schwefelsäure unterwirft.

Digitized by Google

H_2SO_4 in Procenten	Temperatur	Zeit	Niedersiedende Bestandtheile	Höheres Oxyd	Hochsiedende Producte
5%	180°	4 Stunden	0·2 *g*	3 *g*	2 *g*
10	150	4 »	0	3	1
10	180	4 »	0·2	4	2
15	180	4 »	0·2	4	2
15	180	8 »	0·2	4·5	2·5
20	180	4 »	0·3	4	2·5
20	180	8 »	0·2	4·5	3
20	180	30 »	0·2	5	3
20	180	100 »	0·2	5	4
20	200	2 »	0·3	3·5	3
20	200	3 »	0·4	4	3·5
20	200	4 »	0·35	4	3·5

Die Tabelle zeigt, dass bei steigender Concentration bis zu 20% und unveränderter Temperatur und Zeit die Ausbeuten der drei Producte wachsen. Besonders die hochsiedenden Bestandtheile nehmen mit der Concentration auffallend zu. Für die hauptsächlich in Betracht kommenden niedrigsiedenden Producte ist die gesteigerte Concentration von geringem Einflusse.

Steigt die Temperatur bei sonst unveränderten Versuchsbedingungen, so wachsen gleichfalls die Ausbeuten. Namentlich der bei 180° siedende Bestandtheil nimmt unter Schwarzfärbung des Öles zu.

Variiert man die Dauer der Einwirkung bei constantem Procentgehalte und constanter Temperatur, so wird die Gesammtausbeute an Öl gesteigert, das bei 180° und das über 180° destillierende Product nimmt zu, ohne dass aber der niedrigsiedende Bestandtheil in besserer Ausbeute zu erhalten wäre.

Die günstigsten Bedingungen sind, wie die Tabelle besagt: Eine drei Stunden lange Einwirkung einer 20procentigen Schwefelsäure bei einer Temperatur von 200°. Wir mussten

Digitized by Google

gegen 300 *g* Pentaglycol verwenden, um 10 *g* des unter 100° übergehenden Productes zu erhalten, das sich, wie wir unten berichten, überdies auf zwei verschiedene Körper vertheilte.

Das höhere Oxyd.

Die bei 180° siedende Substanz ist im reinen Zustande eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche und brennendem Geschmacke; sie ist in Wasser unlöslich, in Äther und Alkohol löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie konnte, obwohl sie bis auf —10° abgekühlt wurde, nicht zur Krystallisation gebracht werden. Es lag uns eine gesättigte Verbindung vor; denn schon der erste Tropfen Bromwassers, welcher in die Flüssigkeit eingetragen wurde, erzeugte Braunfärbung.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

I. 0·2991 *g* Substanz gaben 0·768 *g* Kohlensäure und 0·3117 *g* Wasser.

II. 0·2197 *g* Substanz gaben 0·5612 *g* Kohlensäure und 0·2292 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{10}H_{20}O_2)$
	I	II	
C.....70		69·66	69·77
H.....11·61		11·63	11·63

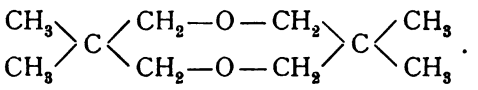
Diese Zahlen stimmen auf die Formeln $C_5H_{10}O$, $C_{10}H_{20}O_2$ u. s. f. Nach der von Dr. Leopold Kohn im Vereine mit Dr. Bleier vor kurzem ausgearbeiteten Dampfdichtebestimmungsmethode wurde bei 0·0586 *g* Substanz, einer Druckerhöhung von 26·3 *mm*, einer Constante von 87·6 und einer Temperatur von 140° das Moleculargewicht 168·5 gefunden. Diese Zahl spricht für die Formel $C_{10}H_{20}O_2$, einem Körper, dem das theoretische Moleculargewicht 172 zukommt.

Die im Molecül enthaltenen Sauerstoffatome sind nicht in Form von Hydroxylen gebunden; denn in diesem Falle hätten wir bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid — ein Versuch,

Digitized by Google

der ein negatives Resultat lieferte — ein Acetylderivat erhalten müssen. Da nun auch eine carbonylartige Bindung des Sauerstoffes nach den unten angeführten Versuchen ausgeschlossen ist, konnte es sich in unserem Falle nur um eine oxydartige Verkettung des Sauerstoffes handeln.

Es waren also zwei Molecüle Glycol unter Austritt zweier Molecüle Wasser zusammengetreten, wahrscheinlich unter Bildung folgenden Atomcomplexes:



Diese Annahme wurde durch Versuche mit positivem Resultate unzweideutig festgestellt.

Oxydation des Körpers $C_{10}H_{20}O_2$.

10 *g* des Körpers $C_{10}H_{20}O_2$ wurden mit der auf acht Atome Sauerstoff berechneten Menge mit Ätzkali versetzter Kaliumpermanganatlösung zunächst in der Kälte geschüttelt; es trat selbst nach mehrtägigem Schütteln in der Kälte keine Veränderung ein. Deshalb wurde anfangs gelinde, später im kochenden Wasserbade unter Rückfluss erhitzt, wobei sich nur ganz allmählich Braunstein ausschied. Nach viertägigem starken Erhitzen trat vollständige Entfärbung ein. Die klare Flüssigkeit wurde vom gebildeten Mangansuperoxyd abfiltriert, dieses wurde gewaschen und das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat bis auf die Hälfte seines Volumens abdestilliert, um eventuell entstandene flüchtige Producte nicht zu verlieren. Solche hatten sich nicht gebildet. Nunmehr wurde der Destillationsrückstand am Wasserbade eingeengt, hernach mit Schwefelsäure angesäuert, um die Säure in Freiheit zu setzen.

Nach dem Ausschütteln des Äthers mittels des Schacherlapparates und dem Abdunsten des Äthers hinterblieb eine feuchte Krystallmasse, die sauer reagierte. Sie wurde auf eine Thonplatte gebracht und auf derselben durch vorsichtiges Betupfen mit Essigäther gereinigt. Es blieben farblose, glänzende Krystalle zurück, welche den Schmelzpunkt 185° zeigten.

Digitized by Google

Der Schmelzpunkt stimmt also mit dem der Dimethylmalonsäure, die wir erwartet hatten, genau überein.

Nichtsdestoweniger wurden zwei Verbrennungen gemacht, welche folgende Zahlen ergaben:

I. 0·1961 *g* Substanz gaben 0·3258 *g* Kohlensäure und 0·1075 *g* Wasser.
II. 0·1837 *g* Substanz gaben 0·3058 *g* Kohlensäure und 0·1002 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_8O_4$
	I	II	
C.....	45·30	45·40	45·45
H.....	6·10	6·08	6·06

Es ist also der große Atomcomplex mit der zweimaligen oxydartigen Bindung in zwei einfachere Molecüle gespalten worden.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2\text{—}O \\ CH_2\text{—}O \end{matrix}\!\!-\!CH_2\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + 8O =$$

$$= 2\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O.$$

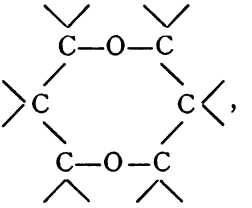
Verhalten des Oxydes $C_{10}H_{20}O_2$.

a) Gegen Wasser.

5 *g* des Oxydes $C_{10}H_{20}O_2$ wurden mit der fünffachen Menge Wassers in eine Einschmelzröhre eingeschlossen und durch 20 Stunden auf einer Temperatur von 200° erhalten. Schon beim Öffnen der Röhre war ersichtlich, dass bis auf eine leichte Verfärbung des farblosen Öles ins Bräunliche keine Veränderung eingetreten sein konnte; denn das vor dem Erhitzen markierte Volumen des Oxydes hatte sich nicht vermindert. Hätte das Wasser auf das Oxyd eingewirkt, so wäre Glycol, unser Ausgangsproduct, entstanden, welches in Wasser löslich ist und daher in dieses hätte übergehen müssen.

Digitized by Google

Die Röhre zeigte beim Öffnen keinen Druck. Das Öl wurde abgehoben, getrocknet und destillierte bei 180°. Zum Überflusse wurde die wässerige Schichte mit Äther extrahiert, welcher ohne Rückstand verdunstete. Wasser hat also auf das Oxyd nicht eingewirkt. Auffallend ist dies allerdings nicht. Wenn das Oxyd wirklich die ihm beigelegte Constitutionsformel hat, so ist in seinem Atomcomplexe ein Achterring enthalten,



welcher leicht entsteht, seiner Sprengung aber großen Widerstand entgegensetzt.

b) Gegen verdünnte Schwefelsäure.

5 *g* des Oxydes wurden mit 20procentiger Schwefelsäure acht Stunden auf 180° erhitzt. Das Rohr zeigte beim Öffnen keinen Druck. Das Öl wurde von der verdünnten Schwefelsäure abgehoben, mit $KHCO_3$-haltigem Wasser gewaschen, mit destilliertem Wasser nachgewaschen und getrocknet. Bei der hernach vorgenommenen Destillation zeigte es sich, dass die Schwefelsäure auf das Oxyd eingewirkt hatte; wir erhielten neben dem bei 180° siedenden Oxyd denselben niedrigsiedenden Bestandtheil, den wir bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Pentaglycol beobachtet hatten, jedoch in so geringer Ausbeute, dass auch diese Darstellungsweise für das schwer erhaltbare niedersiedende Product nicht verwertet werden konnte.

Wir änderten zwar die Versuchsbedingungen, von einem Tropfen Schwefelsäure in 30 cm^3 Wasser, bis zu 30procentiger Schwefelsäure, wir variierten die Temperatur und die Zeit — doch alles war vergeblich. Es scheint sich stets ein Gleichgewichtszustand zwischen den höher- und niedersiedenden Producten herzustellen, bei dem die Ausbeute an unter 100°

Digitized by Google

siedenden Bestandtheilen ganz minimal ist. Neben der niedersiedenden Flüssigkeit war bei diesen Versuchen auch das oberhalb 190° siedende Product entstanden. Aus diesem konnte durch Einwirkung von Schwefelsäure weder der bei 180°, noch die niedersiedenden Bestandtheile erhalten werden.

c) Gegen alkoholisches Ammoniak.

5 *g* des Oxydes wurden mit einer bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung in eine schwer schmelzbare Röhre eingeschlossen und im Kanonenofen durch vier Stunden auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt schied auf Wasserzusatz ein Öl ab, welches nach dem Waschen und Trocknen einen Siedepunkt von 180° zeigte und daher unser Ausgangsproduct darstellte.

d) Gegen Phosphorpentachlorid.

Auf 10 *g* Oxyd ließen wir Phosphorpentachlorid im Verhältnisse 1 Molecül Oxyd auf 2 Molecüle Phosphorpentachlorid in einem Kolben einwirken; es trat lebhafte Erwärmung ein. Nachdem unter starker Kühlung das Reactionsgemisch erkaltet war, wurde es einige Zeit sich selbst überlassen und hierauf mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene Öl, welches Halogenreaction zeigte, wurde getrocknet und wiederholt sorgfältig destilliert, ohne dass ein einheitliches Product, das zur Analyse hätte dienen können, festgehalten werden konnte.

e) Gegen Bromwasserstoff.

20 *g* Oxyd wurden mit einem Überschusse der berechneten Menge rauchender Bromwasserstoffsäure (auf 1 Molecül $C_{10}H_{20}O_2$ 4 Molecüle Bromwasserstoff) in schwer schmelzbaren Röhren durch sechs Stunden auf 150° erhitzt. Die Röhren zeigten beim Öffnen keinen Druck. Das Öl, welches dunkel und dickflüssig geworden war, wurde abgehoben, mit kaltem, alkalihaltigem Wasser gewaschen, mit destilliertem Wasser nachgewaschen, getrocknet und im Vacuum destilliert. Auch hier war trotz wiederholter Destillation kein constanter Siedepunkt zu constatieren, es blieb ein schwarzes, dickes Öl zurück, das selbst bei 200° und 20 *mm* Druck nicht destillierte. Ein

Digitized by Google

bromhaltiges Product war jedenfalls entstanden, denn auch hier konnte man bei der Halogenprobe die charakteristische Grünfärbung der Flamme beobachten. Da eine Brombestimmung in diesem Gemische bromhaltiger Verbindungen von vornherein keinen Erfolg versprach, so suchten wir die Natur des jedenfalls entstandenen bromhaltigen Productes auf andere Weise aufzuklären.

Trimethylenbromid ($CH_2Br—CH_2—CH_2Br$), ein Körper, der sich von dem eventuell entstandenen Dibromid

$$(CH_2Br—C(CH_3)_2—CH_2Br)$$

nur dadurch unterscheidet, dass die zwei Wasserstoffatome der mittleren Methylengruppe durch Methyl ersetzt sind, geht beim Erhitzen mit überschüssigem Wasser fast quantitativ in das ihm entsprechende Glycol, Trimethylenglycol ($CH_2OH—CH_2—CH_2OH$) über. Von dieser Erwägung ausgehend wurde jene Fraction, die voraussichtlich das Dibromid des Pentaglycols enthielt (90—130° bei 25 *mm*), mit einem Überschusse von Wasser gekocht, und thatsächlich war nach kurzer Zeit eine Abnahme des Öles zu bemerken, was als Zeichen dafür gelten konnte, dass ein in Wasser löslicher Körper entstanden war. Nachdem eine weitere Abnahme des Öles nicht eintrat, wurde das zurückgebliebene Öl abgehoben und der ins Wasser übergegangene Körper aus der wässerigen Lösung mit Äther im Schacherlapparate extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers blieb eine ölige Flüssigkeit zurück, welche schon an dem bitteren Geschmacke als unser Pentaglycol kenntlich war.

Nach einiger Zeit erstarrte das Öl zu kleinen Krystallen, die, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 125—127° zeigten. Es war also thatsächlich Pentaglycol entstanden. Die Reaction war in folgender Weise vor sich gegangen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2—O—CH_2 \\ CH_2—O—CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + 4\,HBr =$$

$$= 2\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{matrix} + 2\,H_2O$$

Digitized by Google

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{matrix} + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix} + 2\,HBr.$$

Wie früher durch Entziehung von zwei Molecülen Wasser aus zwei Molecülen Glycol ein Molecül des Doppeloxydes erhalten worden war, so waren jetzt allerdings auf indirectem Wege durch Wiederanlagerung zweier Molecüle Wasser an das Oxyd zwei Molecüle Glycol entstanden. Diese Reaction im Vereine mit dem Ergebnisse bei der Oxydation des Oxydes sprechen deutlich für die Richtigkeit der von uns dem Oxyde $C_{10}H_{20}O_2$ zugeschriebenen Constitutionsformel.

f) Gegen Essigsäureanhydrid.

Um den Achterring des Oxydes zu sprengen, wurde auch der Versuch gemacht, auf 10 *g* Oxyd $1^1/_2$ Volumen Essigsäureanhydrid und ein Volumen Eisessig im Einschmelzrohre einwirken zu lassen. Nach vierstündigem Erhitzen auf 110° wurde das Rohr geöffnet und sein Inhalt destilliert. Wir erhielten die bei 118° siedende Essigsäure, das bei 137° destillierende Anhydrid und das bei 180° siedende Oxyd quantitativ zurück. Derselbe Versuch wurde dann auch bei höherer Temperatur mit demselben negativen Resultate durchgeführt. Essigsäure hat also auf das Oxyd nicht einzuwirken vermocht, ein Acetylderivat war nicht entstanden.

g) Gegen Zinkalkyl.

10 *g* Zinkäthyl wurden mit 7 *g* Oxyd (zwei Molecüle Zinkäthyl auf ein Molecül $C_{10}H_{20}O_2$) mit der nöthigen Vorsicht in einem mit Kohlensäure gefüllten und mit einem Rückflusskühler versehenen Kolben bei Eiskühlung vereinigt. Da in der Kälte keine Reaction eintrat, wurde zunächst im Wasserbade bis auf 100° und hernach im Ölbade bis auf 115° erhitzt. Die Reaction blieb noch immer aus; deshalb wurde der Kolbeninhalt in einer Kohlensäureatmosphäre rasch in ein Einschmelzrohr gebracht. Die Röhre wurde im Kanonenofen vier Stunden lang auf 150° erhitzt und die Temperatur schließlich auf 200° gesteigert. Die Röhre zeigte beim Öffnen keinen Druck. Ihr Inhalt wurde mit Wasser zersetzt, wobei reichliche Mengen

Digitized by Google

Zinkhydroxyd unter starker Erwärmung ausfielen. Dieses wurde mit Salzsäure zerlegt und das Gemenge mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert, der Äther getrocknet, abgedunstet und das zurückgebliebene Öl destilliert. Wir erhielten unser Oxyd quantitativ zurück.

Die niedersiedenden Bestandtheile.

Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Pentaglycol war fast stets, wie oben beschrieben wurde, ein unter 100° destillierendes Product entstanden. Dieses wurde nun einer genaueren Untersuchung unterzogen. Nach den mit den Oxyden ähnlichen Ursprunges gemachten Erfahrungen entstehen gewöhnlich zwei Oxyde nebeneinander: ein niedersiedendes durch Wasserabspaltung aus einem Molecüle Glycol und ein höhersiedendes durch Zusammentritt zweier Molecüle Glycol unter zweimaligem Austritte von Wasser.

Da sich das höhersiedende Oxyd, wie nachgewiesen wurde, gebildet hatte, so lag der Gedanke nahe, dass das niedersiedende Product ebenfalls ein Oxyd sei. Einigermaßen im Widerspruche damit stand die Beobachtung, dass die in Rede stehende Flüssigkeit beim Erwärmen mit einer schwach ammoniakalischen Silberlösung metallisches Silber abschied, welches sich als glänzender Überzug an die Wände der Eprouvette anlegte, ein Anzeichen dafür, dass ein Aldehyd in dem niedersiedenden Bestandtheile vorhanden sei. Unsere nächsten Bemühungen mussten also darauf gerichtet sein, das vermuthliche Oxyd von dem Aldehyde zu trennen. Durch Destillation konnte eine Trennung nicht erzielt werden, denn fast die gesammte Flüssigkeit gieng zwischen 92° und 94° über. Da anzunehmen war, dass ein Oxyd schwerer mit Natriumbisulfit eine additionelle Verbindung eingehen würde als ein Aldehyd, so war eine Trennung der beiden Körper mittels Bisulfit denkbar.

Das zwischen 92°—94° siedende Product wurde mit dem anderthalbfachen Volumen einer frischbereiteten Natriumbisulfitlösung in einem Rohre geschüttelt. Nach wenigen Augenblicken erstarrte das Gemisch unter gelinder Erwärmung zu einem weißen Krystallbrei. Wir hatten erwartet,

Digitized by Google

dass das vermuthliche niedere Oxyd auf der krystallinischen Natriumbisulfitverbindung des Aldehydes schwimmen werde, wovon er dann ohne Schwierigkeit abzuheben gewesen wäre. Da das Oxyd aber in der krystallinischen Natriumbisulfitverbindung suspendiert blieb, so wurde diese in Wasser gelöst, wobei sich von der wässerigen Lösung etwa die Hälfte von dem Volumen des verwendeten Productes als Öl abhob. Dieses Öl wurde nun von der wässerigen Schichte getrennt und nochmals mit Natriumbisulfit kurze Zeit geschüttelt; es schieden sich hiebei weder Krystalle ab, noch konnte eine Volumsverminderung des Öles beobachtet werden.

Das Methylisopropylketon.

Das auf die beschriebene Weise von dem Aldehyde getrennte Product, welches wir für das niedere Oxyd hielten, wurde zur Entfernung der schwefeligen Säure wiederholt mit kaliumbicarbonathaltigem Wasser geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Es gieng constant zwischen 92° und 93° über und stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche, ketonartig riechende Flüssigkeit dar. Die Elementaranalyse, die nunmehr vorgenommen wurde, ergab folgende Zahlen:

I. 0·1943 *g* Substanz gaben 0·4967 *g* Kohlensäure und 0·2046 *g* Wasser.

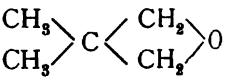
II. 0·2078 *g* Substanz gaben 0·5303 *g* Kohlensäure und 0·2201 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_5H_{10}O$
C	69·71	69·68	69·77
H	11·73	11·80	11·63

Diese Zahlen stimmen für die Formel $C_5H_{10}O$.

Zur Bestimmung der Constitution dieses Körpers wurde nun eine Oxydation vorgenommen, bei der, wenn der Körper wirklich das einfache Oxyd von der Formel $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>O$



Digitized by Google

ist, mit großer Wahrscheinlichkeit Dimethylmalonsäure zu erwarten war.

2 *g* dieses Oxydes wurden mit der auf vier Sauerstoffatomen berechneten Menge einer $1^1/_2$procentigen alkalischen Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation angesetzt. Nachdem nach viertägigem Schütteln Entfärbung eingetreten war, wurde vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert, dieser mit heißem Wasser gewaschen und das Filtrat zur Hälfte abdestilliert, um eventuell vorhandene flüchtige Producte nicht zu verlieren. Der Rückstand wurde auf dem Wasserbade eingeengt, mit Schwefelsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedunstet. Es blieben durchsichtige Prismen zurück, die nach sorgfältiger Reinigung den Schmelzpunkt 101° zeigten. Dieses Ergebnis der Oxydation war höchst auffällig. Dimethylmalonsäure war jedenfalls nicht entstanden. Aber auch die Oxysäure von der Constitution $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}COOH\\CH_2OH\end{matrix}$, deren Bildung bei gelinder Oxydation denkbar gewesen wäre, lag uns nicht vor; denn diese Oxysäure war zu der Zeit, als wir diese Untersuchungen vornahmen, in unserem Laboratorium bereits dargestellt und zeigte den Schmelzpunkt 123°. Der an der vorliegenden Säure beobachtete Schmelzpunkt stimmt vollkommen mit dem der Oxalsäure überein. Auch zeigte die Säure die bei raschem Erhitzen von Oxalsäure beobachtete Kohlensäureentwicklung. Es wurde daher die Oxalsäurereaction mit einer Chlorcalciumlösung gemacht, und thatsächlich erhielten wir einen pulverigen Niederschlag von oxalsaurem Calcium, der sich in Salzsäure löste, in Essigsäure jedoch unlöslich blieb. Obwohl auch andere Carbonsäuren ähnliche Verhältnisse zeigen, so war doch in Anbetracht des genau stimmenden Schmelzpunktes und der Kohlensäureentwicklung ziemlich sicher, dass wir Oxalsäure in Händen hatten. Damit ist aber für den Körper $C_5H_{10}O$ die Constitution $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O$ mehr als zweifelhaft geworden; denn es ist kein plausibler Grund anzugeben, warum bei vorsichtigem Oxydieren auch nicht eine Spur Dimethylmalonsäure entstehen sollte.

Digitized by Google

Der ketonartige Geruch des Körpers $C_5H_{10}O$ erweckte den Gedanken, ob der Körper nicht thatsächlich ein Keton sei. In diesem Falle hätte uns Methylisopropylketon vorliegen können, dem sowohl die Formel $C_5H_{10}O$, als der Siedepunkt 92° entspricht. Der Körper zeigte auch die für die Gruppe $CH_3COC<$ charakteristische Jodoformreaction. Der Ketonnatur widersprach jetzt noch der eine Umstand, dass sich beim Behandeln mit Natriumbisulfit keine Bisulfitverbindung gebildet hatte.

Es wurden, um auch diese Zweifel zu verscheuchen, einige Tropfen des Öles mit einer frisch bereiteten, stark concentrierten Natriumbisulfitlösung einige Stunden geschüttelt, wobei schließlich die ganze Masse unter Bildung einer krystallinischen Bisulfitverbindung erstarrte. Wir hatten also die oben geschilderte Trennung von Aldehyd und Keton nur den Eigenschaften der beiden Körper zu danken, dass der Aldehyd leicht und rasch, das Keton aber schwer und erst nach Stunden die Bisulfitverbindung geben.

Das Oxim.

Obwohl die Ketonnatur klargelegt war und uns, da der Körper unzweifelhaft die Formel $C_5H_{10}O$ und den Siedepunkt 92—93° hatte, nur Methylisopropylketon vorliegen konnte, so wurde doch, um ganz sicher zu gehen, das Oxim des Ketons dargestellt.

Das Keton enthielt, wie am Geruche kenntlich war, noch etwas schwefelige Säure; deswegen wurde bei der Oximierung mehr Soda in Verwendung gezogen, als die Rechnung verlangte. 3 *g* des Ketons wurden mit 3 *g* Soda, die in möglichst wenig Wasser gelöst war, mit 3 *g* Hydroxylamin-Chlorhydrat, ebenfalls in der gerade nothwendigen Menge Wasser aufgelöst, vereinigt und in dieses Gemenge Alkohol in kleinen Portionen eingetragen, bis das oben schwimmende Keton in Lösung gegangen war. Die alkoholische Lösung blieb mehrere Tage stehen; es wurde ihr dann mit Äther das entstandene Oxim entzogen, die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein gelbes Öl, welches bei der Destillation, übereinstimmend mit den Angaben, den Siedepunkt 157—158° zeigte.

Digitized by Google

Wir stützen also die Behauptung, dass bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Pentaglycol u. a. auch Methylisopropylketon entsteht, auf folgende Thatsachen:

1. Laut Ergebnis der Verbrennung kommt dem Körper die Formel $C_5H_{10}O$ zu.

2. Der Körper zeigt die Jodoformreaction.

3. Der Siedepunkt 92—93° stimmt mit dem für Methylisopropylketon bekannten Siedepunkte überein.

4. Der Körper gibt, wenn auch schwierig, eine Bisulfitverbindung.

5. Der Körper gibt ein Oxim.

6 Der Siedepunkt des Oxims (157—158°) stimmt mit dem für das Oxim des Methylisopropylketons bekannten Siedepunkte überein.

Der Aldehyd.

Durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Pentaglycol war neben den anderen Körpern ein Aldehyd entstanden, der sich durch die Bildung eines glänzenden Silberspiegels bei Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung bemerkbar machte und der von dem begleitenden Ketone mittels der rasch ausfallenden Natriumbisulfitverbindung getrennt werden konnte.

Die wässerige Lösung dieser Bisulfitverbindung wurde mit Schwefelsäure zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Der in Freiheit gesetzte Aldehyd wurde wiederholt zur Entfernung der schwefeligen Säure mit kaliumbicarbonathaltigem Wasser geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Die Destillation ergab den Siedepunkt 92°, welcher genau mit dem für Isovaleraldehyd bekannten Siedepunkte übereinstimmt.

Zur Identificierung dieses Aldehydes wurden 3 *g* desselben mit feuchtem Silberoxyd mehrere Stunden unter Rückfluss mit Ausschluss des Lichtes gekocht, wodurch Oxydation zur Säure bewirkt und gleichzeitig das Silbersalz gebildet wurde. Die Lösung wurde über Silberoxyd zum Theil eingedampft, heiß vom Silberoxyd filtriert und im Dunkeln in der Vacuumglocke zur Krystallisation gebracht. Es blieben lange, glänzende

Digitized by Google

Nadeln eines Silbersalzes zurück. Die Silberbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·095 *g* Silbersalz gaben 0·0493 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für ($C_5H_9O_2Ag$)
Ag.....	51·89	51·67

Die Silberbestimmung kennzeichnete die Säure als eine Valeriansäure; welche derselben wir in Händen hatten, darüber musste eine Löslichkeitsbestimmung des Silbersalzes Aufschluss geben.

In einem Fläschchen mit gut schließendem Glasstöpsel wurde Silbersalz im Überschusse mit Wasser versetzt und mit Hilfe einer Turbine mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von 18° geschüttelt. Von dem ungelöst gebliebenen Silbersalze wurde abfiltriert und in 50 Gewichtstheilen des Filtrates das Silber als Chlorsilber bestimmt und auf valeriansaures Silber umgerechnet. Wir erhielten 0·082 *g* AgCl, was, auf valeriansaures Silber umgerechnet, 0·1199 *g* oder auf 100 Theile (bei 18°) 0·2398 *g* $C_5H_9O_2Ag$ ergibt.

Die valeriansauren Silbersalze zeigen folgende Löslichkeitsverhältnisse:

Silbersalz	Temperatur	Löslichkeit in 100 Th. H_2O	
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—COOAg$	20°	0·2096	Fürth, M. 9, 313
$(CH_3)_2=CH—CH_2—COOAg$	20	0·24627	Sedlitzky, M. 8, 566
$(CH_3)_2=CH—CH_2—COOAg$	18	0·2390	» »
$(CH_3)(C_2H_5)CH—COOAg$	20	1·18191	» »
$(CH_3)_3C—COOAg$	20	1·2180	Stiassny, M. 12, 601

Das Ergebnis der Löslichkeitsbestimmung besagte, dass wir isovaleriansaures Silber in Händen hatten und ergab mit Rückschluss auf den Aldehyd Isovaleraldehyd.

Digitized by Google

Die Reaction bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pentaglycol, bei welcher, abgesehen von dem hochsiedenden Oxyd, Methylisopropylketon und Isovaleraldehyd entstehen, ist sehr auffällig; wir müssen bei dem Mangel an analogen Fällen auf eine Erklärung verzichten, die sich nur auf unbewiesene und mehr oder weniger willkürliche Annahmen stützen ließe.

Wir erfüllen eine angenehme Pflicht, wenn wir unseren verehrten Lehrern, Herrn Hofrath Prof. Dr. Adolf Lieben und Herrn Dr. Cäsar Pomeranz für die Rathschläge und die Unterstützung, die sie uns im Verlaufe unserer Arbeit zutheil werden ließen, unseren tiefgefühlten Dank aussprechen.

Digitized by Google

Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure, mit besonderer Berücksichtigung der Harnsäurebestimmung im Harne

von

Dr. **Adolf Jolles,**

Docent am k. k. Technologischen Gewerbemuseum in Wien.

Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. Max und Dr. Adolf Jolles in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1900.)

Die wegen ihrer Einfachheit vielfach angewendete Methode von Heintz, welche auf der Ausfällung der Harnsäure mit Salzsäure beruhte, hat heute wohl nur noch ein historisches Interesse, nachdem wir wissen, dass diese Methode ganz unzuverlässige Resultate liefert und bei geringen Harnsäurequantitäten überhaupt nicht anwendbar erscheint.[1] Auch die maßanalytischen Methoden von J. B. Haycraft[2] und F. Czapek,[3] welche im wesentlichen auf der Fällung ammoniakalisch gemachten Harnes mit Silberlösung beruhen (nur mit dem Unterschiede, dass Haycraft das Silber in dem Niederschlage nach Volhard bestimmt, während Czapek den in Lösung verbliebenen Rest einer zum Fällen der Harnsäure verwendeten bekannten Silbermenge titrimetrisch bestimmt), sind zur Bestimmung der Harnsäure im Harne nicht geeignet, nachdem wir heute wissen, dass durch die ammoniakalische Silberlösung außer der Harnsäure auch die sogenannten Xanthinkörper

---

[1] E. Salkowski, Zeitschrift für physiolog. Chemie, Bd. XIV, S. 31.

[2] Die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harne, Zeitschr. für phys. Chemie, Bd. 25, 1886.

[3] Eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Harnsäure im Harne, von F. Czapek, Zeitschr. für phys. Chemie, Bd. XII, S. 502.

Digitized by Google

gefällt werden. Hingegen hat sich die ursprünglich von Salkowski in Vorschlag gebrachte[1] und später von E. Ludwig erfolgreich modificierte Methode[2] — welche im wesentlichen auf der Isolierung der Harnsäure als Silber-Magnesiumsalz, Zersetzung des Niederschlages mit Schwefelnatrium, Abfiltrierung der ausgeschiedenen Harnsäure durch Glaswolle, Trocknen und Wägen beruht — als eine exacte und verlässliche Methode bewährt. Wer jedoch Gelegenheit hatte, die Harnsäure im Harne nach der Salkowski-Ludwig'schen Methode wiederholt zu bestimmen, wird sicherlich mit mir darin übereinstimmen, dass diese Methode für die Zwecke der Praxis zu umständlich und zeitraubend ist.

Einfacher in der Ausführung ist das Verfahren von Hopkins, nach welchem die Harnsäure aus dem gefällten Ammonurat durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und diese entweder gewogen oder ihre Menge durch Titrieren mit Permanganat ermittelt wird. Von dieser Methode hat Hopkins[3] später eine Abkürzung vorgeschlagen, welche darin besteht, dass man den Ammonuratniederschlag mit Ammonsulfatlösung bis zur Chlorfreiheit auswäscht, hierauf den Niederschlag in heißem Wasser und einigen Tropfen Sodalösung löst und auf 100 cm^3 auffüllt. Nach Zusatz von 20 cm^3 concentrierter Schwefelsäure wird auf 60° C. erwärmt und mit $^n/_{20}$ Permanganatlösung titriert, bis die Rosafärbung in einigen Secunden verschwindet. Jeder Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht 3·75 *mg* Harnsäure. Dem Endresultate ist 1 *mg* Harnsäure für je 15 cm^3 der gemessenen Mutterlauge hinzuzufügen.

Diese titrimetrische Bestimmung der Harnsäure gibt nach den von mir durchgeführten Controlanalysen bei reinen Harnsäurelösungen sehr befriedigende Resultate. Anders gestalten sich die Verhältnisse bei Bestimmung der Harnsäure in Harnen, wo ich die Harnsäure durch Titration nach Hopkins und durch Wägen der Harnsäure nach Salkowski-Ludwig bestimmt habe. Ich erhielt in der Regel nach Hopkins etwas

[1] Virchows Archiv, 52, 58, 1871; Pflügers Archiv, 5, 210, 1872.

[2] Wiener med. Jahrbücher, 1884, S. 597; Zeitschr. für analyt. Chemie, 24, 637, 1885.

[3] The Journal of Pathologie and Bacteriologie, June, 1893, p. 458.

Digitized by Google

höhere Resultate; was aber besonders bei der Hopkins'schen Methode auffällt, ist die Thatsache, dass bei zahlreichen, namentlich pathologischen Harnproben das Ende der Reaction absolut nicht sicher zu erkennen war, und in solchen Fällen übersieht man sehr leicht den Endpunkt und titriert über. Auch nach G. v. Ritter[1] erscheint die Titrierung des Ammonurats nach Hopkins unsicher, und überdies gibt Ritter als Coefficienten zur Berechnung der Harnsäure aus der Permanganatmenge nicht 3·75, sondern 3·61 *mg* Harnsäure an. Eine beachtenswerte Modification erfuhr die Hopkins'sche Methode durch O. Folin.[2] Derselbe constatierte zunächst die Richtigkeit des von Hopkins vorgeschlagenen Coefficienten von 3·75 *mg* Harnsäure auf 1 cm^3 $^1/_{20}$-Normalpermanganatlösung und bestätigte auch die völlige Unlöslichkeit des Ammonurates in einer gesättigten Chlorammonlösung. Jedoch fand Folin, dass durch die Hopkins'sche Correctur ein Fehler eingeführt wird, da die Löslichkeit der Harnsäure in salzsäurehaltigem Wasser größer ist; die Correctur beträgt nicht 1 *mg* Harnsäure auf 15 cm^3 Mutterlauge, sondern 3 *mg* für Mutterlauge und Waschwasser. Die weiteren Versuche Folins ergaben, dass die Harnsäure im Harne auch vollkommen durch Ammoncarbonat, Ammonsulfat oder Ammonacetat gefällt werden kann, wodurch der störende Einfluss der Chloride bei der Titration mit Permanganat außer Betracht kommt, und das Auswaschen des Niederschlages mit Ammonsulfat schneller erfolgt. Folin empfiehlt im wesentlichen folgende Methode für die Harnsäurebestimmung: Zusatz von Ammonacetat (Carbonat oder Sulfat) bis zu 10 *g* für 100 cm^3 Harn, zweistündiges Stehen und Waschen des Urates mit zehnprocentiger Ammonsulfatlösung bis zur Chlorfreiheit. Hierauf wird der Niederschlag mit heißem Wasser vom Filter gespült und nach Zusatz von 15 cm^3 concentrierter Schwefelsäure (1·84) mit $^1/_{20}$-normaler Permanganatlösung titriert, unter Zufügung einer Correctur von 1 *mg* zum Endresultate. Ein Mitfällen der Xanthinbasen — mit Ausnahme des Guanins — erscheint nach Folin ausgeschlossen, da die Fällung bei Gegenwart von

[1] Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. XXI, S. 288.

[2] Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. XXIV, S. 224 bis 225.

Digitized by Google

Ammoniak geschieht, in welchem die Basen ziemlich leicht löslich sind. Ich habe auch nach dieser Methode eine Reihe von quantitativen Harnsäurebestimmungen durchgeführt, und zwar sowohl mit reinen Harnsäurelösungen, als auch mit der aus verschiedenen normalen und pathologischen Harnen abgeschiedenen Harnsäure und bin hierbei zu dem Ergebnisse gelangt, dass auch die Hopkins-Folin'sche Methode in vielen pathologischen Fällen im Vergleiche zu der Ludwig-Salkowski-schen Methode etwas zu hohe Resultate liefert. Die Ursache dieser Differenz ist darauf zurückzuführen, dass einerseits der Endpunkt der Titration in mannigfachen Fällen schwierig zu erkennen ist, so dass ein Mehrzusatz von $^1/_2$ bis $^3/_4$ cm^3 einer $^n/_{20}$-Permanganatlösung leicht erfolgen kann, anderseits ist es nicht ausgeschlossen, dass bei der Abscheidung der Harnsäure im Harne mit essigsaurem Ammon zuweilen auch geringe Mengen anderer Harnsubstanzen mitgefällt werden, welche mit Permanganat oxydierbar sind. Aus meinen zahlreichen vergleichenden Harnsäurebestimmungen, die ich nach dieser und der Ludwig-Salkowski'schen Methode ausgeführt und deren Ergebnisse ich an anderer Stelle dieser Arbeit angeführt habe, geht mit Sicherheit hervor, dass zwar die Hopkins-Folin'sche Methode bei reinen Harnsäurelösungen und bei verdünnten normalen Harnproben sehr befriedigende Resultate liefert, dass jedoch in vielen — namentlich pathologischen — Fällen die Resultate im Vergleiche zu der Ludwig-Salkowski'schen Methode zu hoch ausfallen, so dass diese Methode nicht in allen Fällen jene Verlässlichkeit bietet, die wir von einer exacten Methode verlangen müssen.

Wenn wir berücksichtigen, dass die Einwirkung der Permanganatlösung auf Harnsäure nach der Hopkins- und Folin'schen Methode keineswegs einer einfachen Oxydationsgleichung zwischen diesen beiden Körpern entspricht, sondern dass dieses Verhältnis nur auf empirischem Wege ermittelt wurde, so lag die Frage nahe, ob nicht durch Änderung der Oxydationsbedingungen aus der Harnsäure Substanzen resultieren können, die den Process im chemischen Sinne besser verfolgen und die Methode auf einer verlässlicheren Basis aufbauen lassen können. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich

Digitized by Google

die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Harnsäure einem eingehenden Studium unterworfen, und es ist mir in der That gelungen, eine neue Methode ausfindig zu machen, welche die Bestimmung der Harnsäure im Harne in einfacher, exacter und verlässlicher Weise gestattet.

Bevor ich jedoch auf diese Methode des näheren eingehe, gestatte ich mir zunächst, die Ergebnisse meiner systematisch durchgeführten Oxydationsversuche bekannt zu geben, da dieselben geeignet erscheinen, einerseits eine Reihe von Angaben, die sich in der Literatur vorfinden, richtig zu stellen, anderseits einen Beitrag zur Kenntnis der Harnsäure zu liefern.

Experimenteller Theil.

I. Quantitative Bestimmung der Harnsäure in reinen Harnsäurelösungen und in diversen Harnproben nach der Hopkins-Folin'schen Methode.

a) Versuche mit reiner Harnsäure.

Zu den nachfolgenden Versuchen benützte ich eine Harnsäure, die durch Umkrystallisieren rein erhalten worden war. Die Harnsäure wurde durch Wasser abgeschieden, säurefrei gewaschen, dann mit Alkohol und Äther nachgewaschen und bei 120° C. getrocknet. Von der so erhaltenen Säure wurde nun eine Lösung von bekanntem Gehalte hergestellt, indem 4 *g* Harnsäure unter Zusatz von etwas chemisch reiner Natronlauge gelöst und die Lösung mit destilliertem Wasser auf einen Liter aufgefüllt wurde.

Titer der verwendeten Permanganatlösung:

1 cm^3 $KMnO_4 = 0{\cdot}0027238\,g$ Eisen $= 3{\cdot}648\,mg$ Harnsäure.

(Nach Folin ist 1 cm^3 $^n/_{20}$ $KMnO_4 = 0{\cdot}0028\,g$ Eisen $=$ $3{\cdot}75\,mg$ Harnsäure.)

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, dass abgemessene Mengen der alkalischen Harnsäurelösung mit 50 cm^3 Wasser verdünnt, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, dann nach Zusatz von 15 cm^3 concentrierter Schwefelsäure (spec. Gew. 1·84) mit der Permanganatlösung vorschriftsmäßig solange titriert wurden, bis ein Tropfen der

Digitized by Google

Permanganatlösung in der Lösung eine deutliche Rothfärbung hervorrief. Der Endpunkt der Reaction ließ sich deutlich erkennen. Bei jedem Versuche wurden zwei Titrationen ausgeführt und aus den Resultaten das Mittel gezogen. Die Resultate waren folgende:

Laufende Nummer	Angewandt, Harnsäure in Milligramm	Gefunden, Harnsäure in Milligramm
1	50	50·016
2	50	50·122
3	50	50·016
4	75	75·048
5	75	75·060
6	75	75·126
7	100	100·028
8	100	100·101
9	100	100·247
10	100	100·035

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Harnsäure in reinen Harnsäurelösungen durch Titration mit Permanganat vollkommen quantitativ bestimmt werden kann.

b) Versuche mit normalen und pathologischen Harnproben.

In der nachstehenden Tabelle sind eine Reihe von Harnsäurebestimmungen angeführt, die ich nach der Ludwig-Salkowski'schen Methode und nach der Folin'schen Methode in verschiedenen Harnproben ausgeführt habe. Die Bestimmung der Harnsäure nach Folin geschah wie folgt:

100 cm^3 Harn wurden mit 10 g essigsaurem Ammon versetzt und dann Ammoniak tropfenweise unter Umrühren so lange hinzugefügt, bis der Harn einen schwach ammoniakalischen Geruch zeigte. Nach dreistündigem Stehen wurde filtriert, der Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammon chlorfrei gewaschen — was in der Regel nach

Digitized by Google

sechs- bis achtmaligem Waschen erreicht war —, dann der Niederschlag mit etwa auf 80° C. erwärmtem destillierten Wasser vom Filter in ein Becherglas gespült, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, mit 15 cm^3 concentrierter Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1·845 versetzt und mit einer circa $^n/_{20}$-Permanganatlösung titriert.

Titer der Permanganatlösung:

1 cm^3 = 0·0027239 g Eisen = 3·648 mg Harnsäure.

Es wurde nun in 20 Harnen die Harnsäure je zweimal nach dem beschriebenen Folin'schen Verfahren und ebenso wieder paarweise nach Ludwig-Salkowski bestimmt, und in der nachstehenden Tabelle aus den Doppelbestimmungen das Mittel angeführt.

Es wurde pro Liter Harn Harnsäure in Gramm gefunden:

	Art der Harne	Harnsäure in Gramm nach Folin	Harnsäure in Gramm nach Ludwig-Salkowski	Differenz in Gramm	Differenz in Percenten
1	Normaler Harn	0·4458	0·4271	0·0187	4·19
2	Normaler Harn	0·4934	0·4732	0·0202	4·09
3	Normaler concentrierter Harn (spec. Gew. 1·0285)	0·6059	0·5730	0·0329	5·43
4	Normaler concentrierter Harn (spec. Gew. 1·029)	0·5392	0·5160	0·0232	4·30
5	Normaler Harn	0·5618	0·4840	0·0778	13·85
6	Normaler verdünnter Harn (spec. Gew. 1·016)	0·2783	0·2690	0·0093	3·34
7	Normaler verdünnter Harn (spec. Gew. 1·014).....	0·2548	0·2472	0·0076	2·99
8	Normaler verdünnter Harn (spec. Gew. 1·0175)	0·3129	0·3059	0·0070	2·20
9	Normaler Harn	0·4378	0·4160	0·0218	4·98
10	Normaler concentrierter Harn (spec. Gew. 1·032)	0·7413	0·6858	0·0555	7·49
11	Fieberharn	0·7551	0·6720	0·0831	11·00
12	Fieberharn	0·6129	0·5783	0·0346	5·63

Digitized by Google

	Art der Harne	Harnsäure in Gramm nach Folin	Harnsäure in Gramm nach Ludwig-Salkowski	Differenz in Gramm	Differenz in Percenten
13	Fieberharn	0·8632	0·7828	0·0804	9·19
14	Eiweißharn	0·6275	0·5439	0·0836	13·32
15	Diabetikerharn	0·4359	0·3968	0·0391	8·97
16	Diabetikerharn	0·4454	0·3722	0·0732	16·43
17	Icterischer Harn.....	0·3502	0·3181	0·0321	9·17
18	Harn eines Thyphuskranken (Diazoreaction positiv, Spuren von Albumin und Nucleoalbumin).....	0·6129	0·5780	0·0349	5·69
19	Harn eines Nephritikers.....	0·4870	0·4695	0·0175	3·59
20	Harn nach einem Gichtanfalle	0·7134	0·6394	0 0740	10·37

Wie aus der Tabelle hervorgeht, kommen zwar in einzelnen Fällen die Resultate nach Folin den Ergebnissen nach Ludwig-Salkowski ziemlich nahe, in der Mehrzahl der Fälle jedoch fallen die Resultate nach Folin stets höher aus als die nach Ludwig-Salkowski, und zwar ist die Differenz um so größer, je concentrierter der Harn ist. Wenn wir berücksichtigen, dass der Verlust, welchen man bei der Ludwig-Salkowski'schen Methode hat, nach Ludwigs eigener Angabe nur 2% beträgt, so kann das relativ erhebliche Plus an Harnsäure, welches nach der Folin'schen Methode namentlich in concentrierten und pathologischen Harnen gegenüber der Ludwig-Salkowski'schen Methode resultiert, wohl nur darauf zurückgeführt werden, dass entweder der Folin'sche Harnsäuretiter für die aus den Harnen abgeschiedene Harnsäure etwas zu hoch ist, oder dass durch den Zusatz des essigsauren Ammons auch geringe Mengen anderer organischer Substanzen mitfallen, die durch Permanganat ebenfalls oxydiert werden.

Nach Folins Untersuchungen kommen bei der Harnsäurefällung von den Xanthinbasen weder Xanthin und Hypoxanthin, noch Guanin in Betracht. Nach meinen Versuchen, auf die ich an anderer Stelle noch zurückkommen werde, dürften

Digitized by Google

die Xanthinbasen überhaupt nicht das Plus an Permanganat bedingen. Welche Harnsubstanzen den störenden Factor bei der titrimetrischen Harnsäurebestimmung im Harne nach Folin bilden, ist vorläufig nicht bekannt, jedenfalls aber steht die Thatsache fest, dass die Folin'sche Methode in Harnen in der Regel etwas zu hohe Resultate liefert.

Der Umstand nun, dass die aus dem Harne abgeschiedene Harnsäure nach erfolgter Oxydation mit Permanganat bis zur Rothfärbung noch weiter oxydationsfähig erscheint, indem die Rothfärbung in manchen Fällen nach einigen Minuten, häufig aber auch schon nach einer halben Minute verschwindet, welche Erscheinung beim Erwärmen sofort eintritt, hat mich veranlasst, die Oxydation in weitergehendem und stärkerem Maße durchzuführen, zu dem Zwecke, um festzustellen, ob sich nicht das Endoxydationsproduct für die quantitative Harnsäurebestimmung geeigneter erweisen würde.

Um nun bei diesen Versuchen nicht mit zu großen Flüssigkeitsmengen arbeiten zu müssen, wurden die weiteren Oxydationsversuche nicht mit $^n/_{20}$-Permanganatlösung, sondern mit einer Permanganatlösung, die im Liter 8 *g* $KMnO_4$ enthielt, also mit einer circa $^n/_4$-Permanganatlösung durchgeführt. Die Oxydationsversuche erstreckten sich aber nicht allein auf das Permanganat, sondern es wurden bei diesen Versuchen auch andere Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd, Millon'sches Reagens herangezogen. Bei der jeweiligen Einwirkung von Permanganat, Kaliumbichromat, Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure auf Harnsäure resultierte in allen Fällen ein Körper, der mit Bromlauge relativ viel Stickstoff entwickelte; auch nach Zusatz von Millon'schem Reagens zu dem Oxydationsproducte trat eine deutliche N-Entwicklung auf. Um nun die Stickstoffentwicklung quantitativ zu verfolgen, wurden eine Reihe von Versuchen mit Hilfe des Harnstoffapparates von Hüfner durchgeführt. Der Vorgang bei den diesbezüglichen Versuchen war folgender:

Oxydationsversuche mit Permanganat.

Eine alkalische Harnsäurelösung von bekanntem Gehalte an Harnsäure wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit

Digitized by Google

einem Überschusse an Permanganatlösung in der Kochhitze oxydiert. Die Oxydation wurde als beendet angesehen, sobald nach 10 bis 12 Minuten langem Kochen der letzte Permanganatzusatz verschwand, in welchem Falle die Flüssigkeit vollkommen klar, d. h. frei von unoxydierter Harnsäure erscheint. Zu den Versuchen diente eine vollkommen chemisch reine Harnsäure, deren N-Gehalt 33·33% N betrug.

Versuch 1. 50 *cm*³ einer alkalischen Harnsäurelösung enthielten 0·1494 *g* Harnsäure. Die verwendete Harnsäure, bezogen von einer hiesigen chemischen Fabrik, enthielt 33·33% N (Mittel von drei Analysen). Diese Lösung wurde in oben angegebener Weise oxydiert, dann auf 100 *cm*³ aufgefüllt und die N-Bestimmung im Hüfner'schen Apparate durchgeführt. Der von mir benützte Hüfnersche Apparat fasste genau 7·218 *cm*³; demzufolge entsprechen 7·218 *cm*³ des Oxydationsproductes 0·01078 *g* Harnsäure = 0·003577 *g* N; gefunden wurden 3·0 *cm*³ N bei 735 *mm* Barometerstand und 13° C.

Das N-Volumen — auf 0° und 760 *mm* Barometerstand reduciert — beträgt 2·82 *cm*³ N, entsprechend 3·4419 *mg* Stickstoff.

Vorausgesetzt, dass bei der in der beschriebenen Weise durchgeführten Oxydation der Harnsäure kein N-Verlust stattfindet, entsprechen 7·218 *cm*³ der Oxydationsflüssigkeit 0·01078 *g* ursprünglicher Harnsäure. Nun sind volumetrisch 3·52793 *mg* N, oder auf N in der Harnsäure umgerechnet 32·73% N, statt 33·33% gefunden worden.

Versuch 2. Derselbe Versuch wiederholt ergab: 3·1 *cm*³ N oder auf N in der Harnsäure umgerechnet:

33·72% N.

Aus diesen Versuchen darf wohl der Schluss gezogen werden, dass thatsächlich der gesammte N der verwendeten Harnsäure wiedergefunden wird, denn das geringe Plus oder Minus an N, welches aus den bei den beiden Versuchen erhaltenen Zahlen ersichtlich ist, lässt sich wohl nur darauf zurückführen, dass erstens bei einem so kleinen Volumen ein geringer Fehler in der Ablesung einen — in Procenten ausgedrückt — relativ erhöhten Fehler bedingt, und dass zweitens

Digitized by Google

nach Einwirkung von Bromlauge auf das saure Oxydationsproduct ein flockiger Niederschlag von Manganoxydulhydrat ausfällt, der in das Endiometerrohr theilweise aufsteigt und die absolut correcte Ablesung verhindert.

Oxydationsversuche mit Kaliumbichromat.

Ich habe die Oxydationsversuche mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in analoger Weise durchgeführt, wie die Versuche mit Permanganat, hierauf den N des Endoxydationsproductes mittels des Hüfner'schen Apparates bestimmt und lasse aus meinen diesbezüglichen Versuchen eine Beleganalyse folgen.

Versuch I. 50 cm^3 einer alkalischen Harnsäurelösung, entsprechend 0·1494 g Harnsäure, wurden mit Bichromat und Schwefelsäure oxydiert, das Oxydationsproduct auf 100 cm^3 aufgefüllt, und der N mit Bromlauge bestimmt.

Abgelesen wurden: 3·05 cm^3 N (bei Reduction des Barometerstandes auf 760 mm und 0° C.). Aus diesem Ergebnisse berechnet sich ein N-Gehalt von 33·23% N in der zur Oxydation verwendeten Harnsäure.

Somit gefunden .....33·23% N
Vorhanden .....33·33% N.

Wenngleich die Oxydationsversuche mit Bichromat und Schwefelsäure zu dem gleichen Ergebnisse führen, wie die analogen Versuche mit Permanganat, so habe ich doch die Versuche mit doppeltchromsaurem Kali nicht weiter fortgesetzt, weil der Endpunkt der Oxydation schwieriger zu erkennen ist als bei den Oxydationsversuchen mit Permanganat. Man muss bei Verwendung von Bichromat viel länger kochen und eine weit größere Menge an Oxydationsmitteln von vorneherein zusetzen, um sicher zu sein, dass die Oxydation der Harnsäure beendet ist, weil eben ein sicherer Indicator fehlt, um den Endverlauf des Processes so beurtheilen zu können wie bei der Verwendung von Permanganat.

Oxydationsversuche mit Wasserstoffsuperoxyd.

Diese Versuche wurden aus dem Grunde nicht weiter in Betracht gezogen, weil nach der Oxydation mit H_2O_2 in saurer

Digitized by Google

Lösung der Überschuss an Wasserstoffsuperoxyd ohnehin mit Permanganat hätte entfernt werden müssen, da sonst durch die Einwirkung von Bromlauge auf das in Überschuss vorhandene Wasserstoffsuperoxyd eine Gasentwicklung auftreten würde, die die N-Bestimmung unbrauchbar gemacht hätte. Durch den Zusatz von Permanganat aber wäre es schwierig gewesen, zu beurtheilen, ob die vollständige Oxydation der Harnsäure nur auf Rechnung des Wasserstoffsuperoxyds zu setzen ist, oder ob auch der nachträgliche Zusatz von Permanganat an der Oxydation der Harnsäure betheiligt sei.

Überdies gestattet auch das H_2O_2 nicht, den Endverlauf des Processes so zu beurtheilen, wie es bei Verwendung von Permanganat der Fall ist.

Oxydationsversuche mit Millon'schem Reagens.

Die analogen Versuche mit Millon'schem Reagens ergaben, dass nicht der gesammte N des Harnsäuremolecüls bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt wird.

Fassen wir die Ergebnisse der durchgeführten Oxydationsversuche zusammen, so resultiert, dass die Oxydation der Harnsäure in saurer Lösung mit Permanganat sich für die vorliegenden Zwecke am günstigsten erwiesen hat, und wurden daher alle nachfolgenden Versuche, welche die volumetrische Bestimmung der Harnsäure zum Gegenstande haben, nur mit Permanganat durchgeführt.

Über den Verlauf der Reaction bei Einwirkung von Permanganat auf Harnsäure.

Bevor ich an die Ausarbeitung des Oxydationsverfahrens zur quantitativen volumetrischen Bestimmung der Harnsäure herangetreten bin, habe ich zunächst versucht, den Verlauf des Oxydationsprocesses festzustellen.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei der Oxydation der Harnsäure mit Permanganat irgend welche N-Verbindungen entweichen, habe ich zunächst reine Harnsäurelösungen von bestimmtem N-Gehalte in der beschriebenen Weise mit Permanganat oxydiert und den N im Oxydationsproducte bestimmt. Ich erlaube mir, einen solchen Versuch anzuführen:

Digitized by Google

0·5076 *g* Harnsäure wurden mit Wasser aufgeschlämmt, mit 10 *cm*³ concentrierter Schwefelsäure versetzt, hierauf mit concentrierter Permanganatlösung unter Erwärmen so lange oxydiert, bis der letzte Permanganatzusatz nach circa 10 Minuten langem Kochen verschwunden ist.

Hierauf wurde die Flüssigkeit etwas eingeengt, mit einem Tropfen Quecksilber und 10 *cm*³ concentrierter Schwefelsäure versetzt und nach circa zweistündigem Kochen der N-Gehalt nach Kjeldahl in bekannter Weise bestimmt.

In der oxydierten Harnsäure gefunden ..... 33·22% N
Der N-Gehalt der reinen Harnsäure beträgt .....33·33% N.

Hieraus geht also hervor, dass bei der Oxydation der Harnsäure mit Permanganat in saurer Lösung ein N-Verlust nicht erfolgt. In der Annahme, dass bei dem in Rede stehenden Oxydationsprocesse sich möglicherweise schwefelsaures Ammon bilden könne, zumal in der Literatur sich Angaben finden, welche diese Ansicht hervorrufen könnten, habe ich versucht, in dem Endoxydationsproducte etwa vorhandenes schwefelsaures Ammon durch Destillation mit Lauge quantitativ zu bestimmen. Die durchgeführten Versuche ergaben zwar, dass bei der Destillation des Endoxydationsproductes der Harnsäure mit Lauge sich thatsächlich etwas Ammoniak entwickelt, jedoch lange nicht in der Menge, als dem N-Gehalte der Harnsäure entsprechen würde. Ich lasse nachfolgend die Ergebnisse eines derartigen Versuches folgen:

50 *cm*³ von einem Harnsäure-Oxydationsproducte, entsprechend 0·3314 *g* Harnsäure, wurden mit 50 *cm*³ Lauge versetzt, destilliert, und das Destillat in titrierter Schwefelsäure aufgefangen. Die vorgelegten Cubikcentimeter Schwefelsäure entsprachen

9·31 *cm*³ Lauge und
1 *cm*³ Lauge = 0·025708 *g* KOH.

Zurücktitriert wurden .....7·02 *cm*³ Kalilauge
Bei einem zweiten Versuche .....7·23 *cm*³ »
» » dritten » .....7·81 *cm*³ »
» » vierten » .....7·48 *cm*³ »

Digitized by Google

Im Mittel: 7·37 *cm*³ Kalilauge. Somit wurden 9·31 minus 7·37 = 1·94 *cm*³ Kalilauge, respective die dieser Menge entsprechende Säuremenge zur Bindung des Ammoniaks verbraucht. Nun entsprechen: 1·94 *cm*³ Kalilauge = 0·04987 *g* KOH = 0·01247 *g* N; diese Stickstoffmenge ist aber nur 3·74% der Harnsäure = circa 11% des Stickstoffs. Nachdem in der Harnsäure 33·33% N enthalten ist, so ist thatsächlich nur ein sehr kleiner Theil der Harnsäure, circa ein Neuntel des Stickstoffs, in Ammoniak übergeführt worden.

Erwähnenswert erscheint hierbei die Thatsache, dass man bei Einhaltung gleicher Bedingungen in Bezug auf Kochdauer und Zusatz von Lauge, respective Concentration der Lösung für ein und dieselbe Menge des Endoxydationsproductes der Harnsäure nahezu die gleichen N-Mengen im Destillate findet.

Die obigen Destillationsversuche wurden natürlich — da es sich für mich um die Bestimmung des Ammoniaks in dem vorhandenen schwefelsauren Ammoniak handelte — genau in der Weise durchgeführt, wie es bei der Kjeldahl'schen Methode üblich ist. Wurde jedoch der Rückstand neuerdings mit destilliertem Wasser verdünnt und gekocht, so entwickelte sich wiederum Ammoniak. Sobald der Inhalt des Kolbens eine für weiteres Kochen zu hohe Concentration erreicht hat, wurde abermals mit Wasser verdünnt und gekocht, wobei wiederum Ammoniakentwicklung auftrat. Diese Manipulation wurde nun so oft wiederholt, bis keine Spur von Ammoniak mehr wahrgenommen werden konnte, was für die in Verwendung genommene Harnsäuremenge, respective deren entsprechendes Oxydationsproduct nach circa 13- bis 14stündigem Kochen eingetreten ist. Alsdann konnte in dem Rückstande keine Spur von N mehr nachgewiesen werden. Die langsame und ziemlich gleichmäßige Abspaltung von Ammoniak bei den Destillationen lässt darauf schließen, dass das Ammoniak eben erst während der Destillation durch die Einwirkung der Lauge auf den Harnstoff entsteht.

$$CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 2KOH = K_2CO_3 + 2NH_3.$$

Aus den angeführten Versuchen geht zunächst die Thatsache hervor, dass bei der Oxydation der Harnsäure in saurer

Digitized by Google

Lösung mit Permanganat von einer quantitativen Bildung von schwefelsaurem Ammon nicht die Rede sein könne, nachdem bei der üblichen Destillation nur 11·3% N des Harnsäure-N gefunden wurden. Des weiteren zeigen die Versuche, dass der N des Endoxydationsproductes der Harnsäure quantitativ in Ammoniak — bei Einhaltung bestimmter Bedingungen — übergeführt werden kann. Letztere Methode hat aber nur ein theoretisches Interesse, nachdem die zur vollständigen Überführung in Ammoniak erforderliche Zeit eine relativ sehr große ist, ganz abgesehen von der sonstigen Umständlichkeit des Verfahrens.

Die Thatsache, dass bei der Oxydation der Harnsäure in saurer Lösung mit Permanganat kein schwefelsaures Ammon entsteht, wurde auch dadurch erwiesen, dass zu dem unter Kühlung alkalisch gemachten und filtrierten Oxydationsproducte Nessler'sches Reagens hinzugefügt wurde. Hierbei entstand keine für Ammoniak charakteristische Färbung, respective Niederschlag, sondern es konnte nur das Auftreten eines hellgelben Niederschlages beobachtet werden, wie solcher nach Zusatz von Nessler'schem Reagens zu einer Harnstofflösung entsteht. Letztere Beobachtung steht zwar im Widerspruche mit den in der Literatur gemachten Angaben, dass Harnstoff in saurer Lösung durch Permanganat unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Stickstoff zersetzt wird;[1] einschlägige Versuche ergaben jedoch die Unrichtigkeit dieser Angaben, indem eine mit Schwefelsäure angesäuerte Harnstofflösung selbst beim Kochen durch Permanganat nicht oxydiert wird. Wurde ein Theil des Oxydationsproductes der Harnsäure mit zwei bis drei Tropfen Furfurol und etwas Salzsäure versetzt, so trat nach fünf bis zehn Minuten eine deutliche Violettfärbung auf, welche Reaction bei einer mit Schwefelsäure angesäuerten Harnstofflösung in gleicher Weise verläuft. Des weiteren wurde zur Feststellung der Identität des Endoxydationsproductes ein Theil desselben mit salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und auskrystallisieren gelassen. Gleichzeitig wurde ein Parallelversuch mit einer

[1] Béachamp, Jahresb. für Chemie, 1856, 696.

Digitized by Google

Harnstofflösung von entsprechendem Gehalte an Harnstoff, schwefelsaurem Mangan und freier Schwefelsäure durchgeführt, indem diese Lösung nach Zusatz von Phenylhydrazin ebenfalls 2 Stunden am Wasserbade gekocht und erkalten gelassen wurde. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten in beiden Fällen die gleiche Krystallform wie Phenylsemicarbazid und ergaben einen Schmelzpunkt, der zwischen 172 bis 173° C. lag. Nunmehr wurde ein anderer Theil des Endoxydationsproductes mit dem gleichen Volumen 96procentigen Alkohols versetzt, nach zweistündigem Stehen von der Hauptmenge des abgeschiedenen schwefelsauren Manganoxyduls abfiltriert, die freie Schwefelsäure, sowie der Rest der vorhandenen Sulfate mit Chlorbaryum gefällt, abfiltriert, das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft, mit etwas concentrierter Salpetersäure versetzt, einige Minuten erwärmt und dann stehen gelassen. Nach mehrstündigem Stehen fielen Krystalle aus, die sich als identisch mit denen des salpetersauren Harnstoffes erwiesen.

Aus den obigen Versuchsergebnissen geht zweifellos hervor, dass das Endoxydationsproduct aus Harnstoff besteht, und war ich nunmehr bemüht, den quantitativen Verlauf des Processes festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden genau abgewogene Harnsäuremengen in der bereits beschriebenen Weise oxydiert, nach beendeter Oxydation concentrierte Lauge portionenweise hinzugefügt, wobei man nach jedesmaligem Zusatze der Lauge das Gefäß behufs Abkühlung in ein Becherglas mit kaltem Wasser stellt. Zum Schlusse setzt man einen geringen Überschuss an Lauge hinzu, was mit Lackmuspapier leicht zu constatieren ist. In dem alkalischen Oxydationsproducte wurde nun der Harnstoff mit Bromlauge volumetrisch bestimmt. Da der Hüfner'sche Apparat aus den bereits angegebenen Gründen sich für die N-Bestimmungen im vorliegenden Falle nicht eignet, habe ich zu diesen Versuchen den Knop'schen Azotometer herangezogen. Einige Vorversuche mit diesem Apparate machten jedoch die Verwendung eines in mehreren Punkten modificierten Apparates nothwendig. Zunächst musste ein Schüttelgefäß von bedeutend größerem Volumen (circa 300 cm^3), ebenso ein größeres Gefäß zur Aufnahme der Bromlauge (circa 50 cm^3) verwendet werden. Des

Digitized by Google

weiteren habe ich auf den Hals des Schüttelgefäßes einen doppelt durchbohrten Stopfen derart anbringen lassen, dass der Stopfen etwa nur zur Hälfte in den Hals hineinragt; durch jede der beiden seitlich angebrachten Bohrungen geht ein Glasrohr, deren Enden entsprechend aufgebogen sind. Diese Einrichtung bezweckt, dass beim Schütteln keine Flüssigkeit in die Glasröhre, respective in den Verbindungsschlauch gelangt. Das obere Ende des einen Rohres ist mit einem kurzen Schlauche und gut schließendem Quetschhahne versehen, um den beim Schließen des Stoppels entstehenden Überdruck ausgleichen zu können; das andere Rohr ist mittels eines dichten Schlauches mit dem Maßrohre verbunden. Die beiden Maßröhren sind an einem Wandgestelle derart angebracht, dass sie behufs eventueller Reinigung herausgenommen, doch jederzeit in die ursprüngliche Lage genau zurückgebracht werden können. Zur genauen Ablesung sind beide Röhren in $^5/_{100}$ *cm*³ getheilt, derart, dass je zwei entsprechende Theilstriche in einer Horizontallinie liegen; überdies ist der Hintergrund der Röhren matt geätzt. Ferner ist an dem Apparate ein Thermometer, sowie ein Aneroidbarometer für Ablesungen zwischen 730 bis 760 *mm* angebracht. Im übrigen ist die Arbeitsweise mit diesem Apparate[1] die gleiche, wie mit dem Knop-Wagner'schen Azotometer.

Quantitative Bestimmungen mit reiner Harnsäure.

Zu den vorliegenden Versuchen diente eine vollkommen chemisch reine Harnsäure, deren N-Gehalt 33·33% betrug.

Versuch I. 4·2978 *g* Harnsäure wurden in Wasser aufgeschlämmt, mit 60 *cm*³ Schwefelsäure (Dichte 1·4) angesäuert, hierauf mit einer concentrierten Permanganatlösung (8 *g* $KMnO_4$ pro Liter) oxydiert, und zwar derart, dass jedesmal circa 5 *cm*³ $KMnO_4$-Lösung hinzugefügt wurden, bis der letzte Permanganatzusatz innerhalb viertelstündigem Kochen nicht mehr verschwand. Alsdann ist die Oxydation als beendet anzusehen, und man lässt hierauf einige Tropfen einer verdünnten Oxalsäurelösung (circa $^n/_{10}$) unter Umrühren so lange zufließen, bis

[1] Der Apparat wird von dem optisch-mechanischen Institute von Karl Reichert in Wien hergestellt.

Digitized by Google

die Lösung entfärbt ist oder eventuell einen schwachen röthlichen Stich noch zeigt. Das Oxydationsproduct wurde hierauf in einen Literkolben gespült, dann portionenweise concentrierte N-freie Lauge hinzugefügt, nach jedesmaligem Zusatze von etwas Lauge gekühlt, zum Schlusse alkalisch gemacht und hierauf mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Von dieser Lösung wurden verschiedene Quantitäten zur N-Bestimmung entnommen und überdies zur Controle zweimal in je 100 cm^3 der Harnstoff quantitativ als oxalsaurer Harnstoff nach der von Prof. Gottlieb (»Über die qualitative Bestimmung des Harnstoffes in den Geweben etc.«, Archiv für exp. Path. und Pharmakolog., XLII, 238) und später von Freund und Töpfer (»Über eine neue Methode der Harnstoffbestimmung im Harne«, Wiener klinische Rundschau, S. 371, 1899) vorgeschlagenen Methode bestimmt.

Zu den N-Bestimmungen wurden entnommen (bei 20° C. und 754 *mm* B.):

a) 20 cm^3 der Lösung lieferten 25·2 cm^3 N,
b) 25 cm^3 » » » 31·5 cm^3 N,
c) 40 cm^3 » » » 50·8 cm^3 N,
d) 20 cm^3 » » » 25·3 cm^3 N,
e) 20 cm^3 » » » 25·2 cm^3 N.

Aus obigen Bestimmungen berechnet sich für 20 cm^3 des Oxydationsproductes im Mittel 25·2 cm^3 bei 20° C. und 754 *mm* B.

Auf 0° und 760 *mm* B. reduciert, resultieren

$$\mathbf{22{\cdot}78\ cm^3\ N = 28{\cdot}49994\ mg\ N.}$$

(1 cm^3 N bei 0° C. und 760 *mm* B. = 1·25104 *mg* N.)

Nun enthalten 20 cm^3 des Oxydationsproductes 0·085956 *g* Harnsäure, somit sind in 0·085956 *g* Harnsäure gefunden worden: 0·02849994 *g* N, also in

$$100\ g \text{ Harnsäure} = 33{\cdot}15\ g \text{ N}.$$

Thatsächlich vorhanden sind 33·33 % N, somit beträgt die Differenz 0·18 %, d. h. es wird thatsächlich nach dem beschriebenen Oxydationsverfahren der gesammte N wiedergefunden,

Digitized by Google

da die minimale Differenz nur auf einen geringen Ablesungsfehler zurückzuführen ist. Zu den Harnstoffbestimmungen wurden zweimal je 100 *cm*³ des alkalisch gemachten Oxydationsproductes entnommen, und die quantitative Überführung des Harnstoffes in oxalsauren Harnstoff im wesentlichen wie folgt durchgeführt:

100 *cm*³ wurden mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, eingeengt, mit dem gleichen Volumen 95percentigen Alkohols versetzt, nach circa 12 Stunden die abgeschiedenen Salze filtriert, mit Alkohol harnstoffrei gewaschen (Prüfung mit Furfurol und HCl), der Alkohol auf dem Wasserbade abgedunstet, und der Rückstand mit einer gesättigten ätherischen Oxalsäurelösung versetzt. Nach 12stündigem Stehen wurde filtriert, mit Äther oxalsäurefrei gewaschen und in dem Rückstande von oxalsaurem Harnstoff der N nach Kjeldahl bestimmt.

Gefunden .....0·01434 *g* N,
angewendet .....0·4298 *g* Harnsäure,
gefundener N in Procenten.....33·35%,
berechnet N » » .....33·33%.

Versuch II. 3·2460 *g* Harnsäure wurden in gleicher Weise oxydiert, und das Oxydationsproduct auf 500 *cm*³ aufgefüllt. Es ergaben (bei 18·5° C. und 744 *mm* B.):

13·4 *cm*³ der Lösung 25 *cm*³ N,
20·1 *cm*³ » » 37·8 *cm*³ N,
6·7 *cm*³ » » 12·62 *cm*³ N,
13·4 *cm*³ » » 25·21 *cm*³ N,
13·4 *cm*³ » » 25·19 *cm*³ N.

Im Mittel lieferten 13·4 *cm*³ der Lösung 25·208 *cm*³ N bei 18·5° C. und 744 *mm* B. oder, auf 0° und 760 *mm* B. reduciert, 23·144 *cm*³ N = 28·9541 *mg* N. Nun enthalten 13·4 *cm*³ der Lösung 0·086992 *g* Harnsäure; es ergeben somit 0·086992 *g* Harnsäure 0·0289541 *mg* N, d. i. 33·28% statt 33·33%.

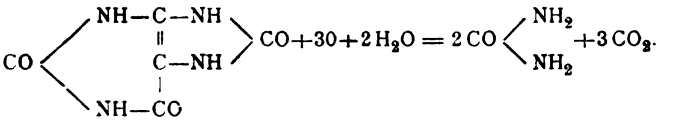
Nach diesen Versuchen ist es zweifellos, dass die Harnsäure bei der Oxydation mit Permanganat in der von mir angegebenen Weise quantitativ in Harnstoff übergeführt wird

Digitized by Google

und dieser auf volumetrischem Wege genau bestimmt werden kann.

Der hiebei stattfindende Oxydationsprocess besteht in einer gleichzeitigen Einlagerung von Wasser und einer oxydativen Zerstörung des Complexes der drei mittleren Kohlenstoffatome. Versucht man, sich den Verlauf nacheinander vorzustellen, so muss man zuerst die Bildung von Harnstoff und dem hypothetischen $CO = C(OH)—COOH$ annehmen, welch letzterer dann sogleich zu Kohlensäure weiter oxydiert wird.

Das Endergebnis der Oxydation lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$CO\left\langle\begin{array}{l} NH-C-NH \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; C-NH \\ \quad\;\; | \\ NH-CO \end{array}\right\rangle CO + 3O + 2H_2O = 2CO\left\langle\begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \end{array}\right. + 3CO_2.$$

Bei der Einfachheit und Exactheit der Methode war es nun naheliegend, die Brauchbarkeit derselben für die Bestimmung der Harnsäure im Harne einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

Vorerst wurden eine Reihe von Versuchen angestellt, um festzustellen, welches Verfahren am geeignetsten sei, die Harnsäure aus dem Harne möglichst rein, also auch frei von Xanthinbasen zur Abscheidung zu bringen.

In erster Linie habe ich, gestützt auf die Angaben von Byasson[1] und Gellmuyden[2] versucht, die Harnsäure als Barytsalz zu fällen, um womöglich die Ausfällung der Harnsäure aus Harnen mit Ammonsalzen zu umgehen. Nach Gellmuyden erhält man mit reiner Harnsäure durch Fällen mit Chlorbaryum gute Resultate. Um mich hievon zu überzeugen, habe ich eine Reihe von Controlbestimmungen durchgeführt, und gestatte mir, nachstehend eine Beleganalyse anzuführen.

0·1287 *g* Harnsäure wurden in einem Überschusse von Lauge gelöst, hierauf die Harnsäure mit einem Überschusse von Chlorbaryum gefällt, nach vierstündigem Stehen filtriert,

[1] Byasson, Journal de pharm. et de chimie, 6, 20, 1882.

[2] Gellmuyden, Zeitschr. für analyt. Chemie, 31, 166, 1892.

Digitized by Google

mit verdünnter Chlorbaryumlösung so lange gewaschen, bis das Filtrat alkalifrei war. Hierauf wurde der Niederschlag in ein Becherglas gespritzt, mit concentrierter Schwefelsäure angesäuert und mit circa $^n/_{20}$ $KMnO_4$-Lösung titriert. Es wurden 32·95 cm^3 $KMnO_4$-Lösung verbraucht.

Titer der Permanganatlösung:

$$1\ cm^3 = 3 \cdot 7225\ mg \text{ Harnsäure.}$$

Es resultieren also nach dem Ergebnisse der Titration 0·111266 g Harnsäure, somit sind also 0·01753 g Harnsäure zu wenig gefunden worden. Thatsächlich reagiert auch das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat noch auf Permanganat, was darauf zurückzuführen ist, dass entweder etwas Harnsäure in Lösung geht oder durch Chlorbaryum nicht vollkommen ausgefällt wird. Jedenfalls fällt das Chlorbaryum die Harnsäure selbst aus reinen Harnsäurelösungen nicht vollkommen quantitativ aus. Weit ungünstiger sind die einschlägigen Versuche bei der Bestimmung der Harnsäure im Harne, wie beispielsweise folgender Versuch zeigt:

100 cm^3 eines neutralisierten Harnes wurden mit 5 cm^3 zehnprocentiger Chlorbaryumlösung versetzt, der Niederschlag filtriert, mit verdünnter Chlorbaryumlösung gewaschen, hierauf in ein Becherglas gespritzt, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Permanganatlösung oxydiert, und der Stickstoff in der angegebenen Weise volumetrisch bestimmt.

Es wurden nur **2** cm^3 **N** gefunden.

Von demselben Harne (je 100 cm^3) wurde die Harnsäure nach Folin bestimmt und überdies in einer zweiten Probe die Harnsäure nach Folin abgeschieden und der N volumetrisch bestimmt. Es resultierten folgende Zahlen:

Harnsäure nach Folin 0·4934 g pro Liter Harn.

Harnsäure volumetrisch **13·6** cm^3 **N** bei 18° C. und 740 mm B., entsprechend 0·4643 g Harnsäure pro Liter Harn.

Aus den Versuchen geht hervor, dass Chlorbaryum die Harnsäure aus Harnen nur in minimalen Mengen fällt, und thatsächlich konnte im Filtrate des Chlorbaryumniederschlages Harnsäure durch Zusatz von essigsaurem Ammon nach circa 24stündigem Stehen quantitativ bestimmt werden. Nun ist

Digitized by Google

zwar Gellmuyden bei der Fällung der Harnsäure in Harnen mit Chlorbaryum ebenfalls zu nicht ganz befriedigenden Ergebnissen gelangt, aber während ich nur Bruchtheile der Harnsäure wiederfinde, sind die Differenzen zwischen der gefundenen und thatsächlich vorhandenen Harnsäure geradezu als minimal gegenüber meinen Ergebnissen zu bezeichnen. Die Ursache dieser großen Differenzen dürfte darauf zurückzuführen sein, dass Gellmuyden den N in dem Chlorbaryumniederschlage bestimmt und hieraus die Harnsäure berechnet hat, während ich den nach erfolgter Oxydation des Chlorbaryumniederschlages resultierenden N volumetrisch bestimmt habe. Es ist nun zweifellos, dass Chlorbaryum außer Harnsäure noch andere N-hältige Substanzen fällt, welche Thatsache auch dadurch festgestellt erscheint, dass bei der Titration des ausgewaschenen Chlorbaryumniederschlages mit Permanganat weit mehr Permanganat verbraucht wird, als für die aus derselben Harnmenge mit essigsaurem Ammon nach Folin abgeschiedene Harnsäure. Wenn man nun erwägt, dass die volumetrische Bestimmung der Harnsäure im Chlorbaryumniederschlage nur sehr wenig Harnsäure ergibt, dass aus dem Filtrate des Chlorbaryumniederschlages die Harnsäure mit essigsaurem Ammon quantitativ ausfällt, dass ferner der Chlorbarymniederschlag einen relativ hohen Oxydationswert zeigt und dass endlich Gellmuyden unvergleichlich mehr Stickstoff findet, als auf volumetrischem Wege resultiert, so liegt die Annahme nahe, dass durch den Zusatz von Chlorbaryum zu Harnen auch andere organische, insbesondere N-Substanzen ausfallen, die, zum Unterschiede von der Harnsäure, sich nicht durch Oxydation in Harnstoff überführen lassen.

Meine weiteren Versuche erstreckten sich auf die Abscheidung der Harnsäure mittelst Chlorammon und schwefelsaurem Ammon in verschiedenen Harnproben. Die Resultate waren jedoch nicht gleichmäßig befriedigende. Hingegen hat sich das von Folin in Vorschlag gebrachte essigsaure Ammon in jeder Hinsicht bewährt, da einerseits die in Harnen hauptsächlich in Betracht kommenden Xanthinbasen nicht gefällt, anderseits Eiweiß und Zucker die Fällung der Harnsäure gar nicht beeinflussen. Überdies ist nach dem Versetzen des Harnes

Digitized by Google

mit essigsaurem Ammon die Harnsäure in der Regel nach $2^1/_2$ stündigem Stehen vollkommen abgeschieden.

Ich gestatte mir nunmehr auf Grund zahlreicher vergleichender Versuche, die volumetrische Bestimmung der Harnsäure in folgender Ausführung zu empfehlen:

Es werden — je nach der Concentration des Harnes — 50 bis 200 cm^3 Harn zur Bestimmung der Harnsäure verwendet. Die Methode gestattet auch schon in 50 cm^3 Harn, den Gehalt an Harnsäure genau quantitativ festzustellen, jedoch empfiehlt es sich, bei stark verdünnten Harnen 100 bis 200 cm^3 Harn für die Bestimmung zu verwenden. Der Harn soll klar sein, daher müssen Urate durch Erwärmen in Lösung gebracht, etwaige sonstige suspendierte Bestandtheile durch Filtration entfernt werden. Je nach der verwendeten Harnmenge setzt man 5 bis 20 g festes essigsaures Ammon hinzu, rührt mit einem Glasstabe bei Zimmertemperatur so lange um, bis sich das essigsaure Ammon gelöst hat, was in der Regel in wenigen Minuten erfolgt. Hierauf fügt man zu dem Harne vorsichtig einige Tropfen Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit einen schwachen Ammoniakgeruch zeigt. Ein größerer Ammoniakzusatz hat zwar auf die Fällung der Harnsäure keinen Einfluss, es empfiehlt sich aber ein Mehrzusatz von Ammoniak aus dem Grunde nicht, weil die ausgefällten Phosphate die Schnelligkeit der Filtration beeinträchtigen und das nachherige Auswaschen des Niederschlages umständlicher vonstatten geht.

Nunmehr lässt man den Inhalt des Becherglases $2^1/_2$ bis 3 Stunden stehen, während welcher Zeit mit dem Glasrohre öfters umgerührt wird. Hierauf wird filtriert, am besten durch ein Schleicher'sches Filter, und der Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammon ausgewaschen. Vorerst muss aber auch das Becherglas mit kohlensaurem Ammon wiederholt ausgespült und diese Flüssigkeit durch das Filter gegossen werden, damit der gesammte Harnsäureniederschlag quantitativ auf das Filter gebracht werde. Um nun die letzten Spuren des Harnsäureniederschlages aus dem Becherglase zu entfernen, benützt man mit Vortheil einen Glasstab mit Gummikappe, mit dessen Hilfe die Wände des Becherglases mit der kohlensauren Ammonlösung abgespült werden.

Digitized by Google

Sobald der gesammte Niederschlag sich auf dem Filter befindet, wird derselbe mit kohlensaurem Ammon so lange ausgewaschen, bis eine mit Salpetersäure angesäuerte Probe des Filtrates auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Chlorreaction zeigt, was in der Regel nach sechs- bis achtmaligem Auswaschen erreicht ist. Hierauf breitet man das Filter auf ein entsprechend großes Uhrglas aus, spritzt den Niederschlag mit warmem Wasser quantitativ in ein Becherglas, fügt alsdann behufs Entfernung des überschüssigen kohlensauren Ammons und des an der Harnsäure gebundenen Ammons circa $^1/_{10}\,g$ (bei Verwendung von 200 cm^3 Harn etwa $^2/_{10}\,g$) chemisch reine (also N-freie) Magnesia hinzu, erhält das Ganze unter wiederholtem Umrühren etwa eine halbe bis dreiviertel Stunden im Kochen und überzeugt sich von der Abwesenheit des Ammoniaks, indem man etwas befeuchtetes rothes Lackmuspapier den Dämpfen aussetzt. Tritt keine Spur einer Blaufärbung ein, dann ist sämmtliches Ammoniak entwichen. Nunmehr wird der Inhalt des Becherglases mit 10 cm^3 reiner Schwefelsäure (1·4 Dichte) angesäuert und nach erfolgter Lösung des Magnesiumoxyds cubikcentimeterweise Permanganatlösung (etwa 8 g $KMnO_4$ pro Liter) unter andauerndem Erwärmen zugesetzt. Bei dieser Operation wird das Becherglas mit einem passenden Uhrglase bedeckt, um bei der eintretenden Kohlensäureentwicklung Verluste durch Spritzen zu vermeiden; der allmähliche Zusatz der Permanganatlösung während des Kochens erfolgt daher am besten so, dass man mittelst einer Pipette die Permanganatlösung längs der Wand des Becherglases hinzufließen lässt. Die ersten Cubikcentimeter Permanganat verschwinden in der Regel schnell, später tritt die Entfärbung langsamer ein; als beendet ist die Reaction anzusehen, wenn nach viertelstündigem anhaltenden Erwärmen, respective mäßigem Kochen der letzte Permanganatzusatz nicht mehr verschwindet. Bei Verwendung von 100 cm^3 Harn genügen nach den bisherigen Versuchen in der Regel 5 bis 10 cm^3 der Permanganatlösung von oben angegebener Concentration. Der nach circa viertelstündigem Kochen verbleibende Permanganatrest wird vortheilhaft durch tropfenweisen Zusatz von Oxalsäurelösung entfernt. Nunmehr lässt man das Becherglas durch Einstellen in kaltes Wasser

Digitized by Google

erkalten, bringt in das Gefäß etwas Lackmuspapier und fügt hierauf concentrierte Lauge cubikcentimeterweise unter weiterem Kühlen und Umrühren solange vorsichtig hinzu, bis das Lackmuspapier alkalische Reaction anzeigt. Hierauf wird der Inhalt des Becherglases quantitativ in das Schüttelgefäß des Azotometers gespült, dann gibt man in das kleine Hartgummigefäß 20 bis 25 cm^3 Bromlauge[1] und bringt dieses Gefäß am besten mittelst einer Pinzette so vorsichtig in das Schüttelgefäß hinein, dass keine Vermengung der beiden Flüssigkeiten statthat. Nunmehr füllt man die Messröhren mit Wasser, setzt den Gummistopfen, der durch einen Vacuumschlauch mit dem einen Maßrohre verbunden ist, so auf das Schüttelgefäß, dass die Lage des Stopfens sich bei dem später zu erfolgenden Schütteln des Gefäßes nicht ändern kann, da dies einen Fehler in der Bestimmung nach sich ziehen würde. Sobald beide Flüssigkeitssäulen in den Röhren dasselbe Niveau zeigen, wird das freie Schlauchende am Gummistopfen durch einen passenden Quetschhahn vorsichtig geschlossen, und hierauf der Wasserstand im Messrohre genau abgelesen. Hierauf wird das Schüttelgefäß so geneigt, dass beide Flüssigkeiten sich mischen, wobei sofort eine lebhafte Gasentwicklung eintritt. Man lässt alsdann in dem Maße, als die Flüssigkeit in dem einen Rohre steigt, durch das unten mit Quetschhahn versehene Ausflussrohr Wasser so abfließen, dass das Wasser in diesem Rohre um 1 bis 2 cm^3 höher steht, als in dem anderen Rohre.[2] Sobald die starke Gasentwicklung etwas nachgelassen hat, schüttelt man das Gefäß durch einige Minuten mit der Vorsicht, dass die beiden aufgebogenen Glasenden entgegengesetzt dem Flüssigkeitsspiegel sich befinden, wobei man zweckmäßig das Gefäß, um jede Erwärmung von außen zu vermeiden, an dem um den Hals des Gefäßes angebrachten Gummiringe festhält. Sobald keine Gasentwicklung mehr wahrnehmbar ist, was in der Regel nach circa fünf Minuten der Fall ist, überlässt man das

[1] 80 g Natronhydrat und 25 g Brom pro Liter.

[2] Stellt man nach beendeter Gasentwicklung beide Flüssigkeiten auf gleiches Niveau ein, so bildet sich nach erfolgter Abkühlung im Schüttelgefäße ein etwas luftverdünnter Raum, wodurch ein Niveauunterschied in beiden Röhren eintritt.

Digitized by Google

Schüttelgefäß durch circa zehn Minuten der Ruhe, nach welcher Zeit der Temperaturausgleich erfolgt.[1] Nunmehr stellt man das Wasser in den Röhren auf gleiches Niveau ein und liest den Wasserstand ab.[2] Die Differenz zwischen den vor dem Beginne und nach dem Abschlusse des Versuches constatierten Ablesungen ergibt die Anzahl der entwickelten Cubikcentimeter Stickstoffgas. Man liest hierauf Temperatur und Barometerstand ab und entnimmt aus der — der Bequemlichkeit wegen an dem Apparate angebrachten — Tabelle das Gewicht eines Cubikcentimeters N bei der abgelesenen Temperatur und Barometerstand. Dieses Gewicht mit der Anzahl der entwickelten N multipliciert, ergibt die Milligramme Stickstoff, diese mit drei multipliciert (100 Theile Harnsäure enthalten 33·33 Theile N) ergibt die Milligramme Harnsäure in der zur Untersuchung entnommenen Harnmenge, woraus sich der Harnsäuregehalt pro Liter Harn einfach berechnen, respective aus einer Tabelle direct entnehmen lässt.

Beispiel. Aus 100 *cm*³ Harn wurde die Harnsäure abgeschieden, der Niederschlag in der angegebenen Weise oxydiert, und der Stickstoff im Oxydationsproducte volumetrisch bestimmt.

N-Volumen: 13·6 *cm*³ bei 18° C. und 747 *mm* B.
1 *cm*³ N bei 18° C. und 747 *mm* B. = 1·138 *mg* N.

Demnach sind 13·6 *cm*³ N = 15·4768 *mg* N, oder auf Harnsäure berechnet:

$$15 \cdot 4768 \times 3 = 46 \cdot 4304 \text{ mg Harnsäure}$$

in 100 *cm*³ Harn.

Pro Liter Harn resultieren 0·4643 *g* Harnsäure.

Ich habe eine große Zahl von vergleichenden Harnsäurebestimmungen in diversen normalen und pathologischen Harnproben durchgeführt, und zwar nach der neuen volumetrischen

[1] Versuche haben ergeben, dass selbst nach halbstündigem weiteren Stehen die Differenz höchstens $^1/_{10}$ *cm*³ in der Ablesung beträgt, so dass ein zehn Minuten langes Stehen vollkommen genügt.

[2] Nach beendigter Ablesung wird der Gummistopfen, ebenso das Schüttelgefäß sorgfältig gereinigt.

Digitized by Google

Methode und nach den Methoden von Ludwig-Salkowski und Folin. Bei jeder Harnprobe wurde die Harnsäure je zweimal nach der volumetrischen Methode und ebenso wieder paarweise nach Ludwig-Salkowski und Hopkins-Folin bestimmt und aus den Doppelbestimmungen das Mittel berechnet.

Nachstehende Tabelle enthält eine Reihe von Beleganalysen.

Um die Exactheit der volumetrischen Methode auch noch auf anderem Wege zu erweisen, wurden verschiedene Harnproben mit Natronlauge versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und in einer abgemessenen Menge des Filtrates die Harnsäure volumetrisch bestimmt. Hierauf wurde zu einer anderen abgemessenen Portion des alkalischen Harnes eine genau gewogene Menge einer absolut chemisch reinen Harnsäure hinzugefügt, die Harnsäure durch Umrühren in Lösung gebracht, alsdann wiederum mit essigsaurem Ammon abgeschieden, oxydiert und der N volumetrisch bestimmt.

Versuch I. Die volumetrische Bestimmung der Harnsäure in 100 cm^3 eines alkalisch gemachten Harnes ergab:

13·3 cm^3 N bei 20° C. und 744 mm B.

Zu 150 cm^3 dieses alkalisch gemachten Harnes wurden hinzugefügt 0·1666 g Harnsäure.

In der aus diesen 150 cm^3 Harn abgeschiedenen Harnsäure wurden gefunden:

61·8 cm^3 N bei 20° C. und 744 mm B.
1 cm^3 N = 1·118 mg N.

Auf die zugesetzte Harnsäuremenge entfallen 61·8—13·3 = 48·5 cm^3 N, entsprechend 54·2230 mg N oder auf Harnsäure berechnet 0·162669 g Harnsäure. Im Filtrate des mit essigsaurem Ammon zur Abscheidung der Harnsäure versetzten Harnes konnte nach dem Ansäuern mit Salzsäure und weiterem Zusatze von essigsaurem Ammon selbst nach mehrstündigem Stehen keine Spur einer Harnsäureabscheidung constatiert werden.

Digitized by Google

Laufende Nummer	Harnsäure in Gramm pro Liter nach Ludwig-Salkowski	Harnsäure in Gramm pro Liter nach Hopkins-Folin	Volumetrische Methode					Bemerkungen
			Verwendete Harnmenge in Cubikcentimetern	N-Volumen in Cubikcentimetern	Abgelesene Temperatur und Barometerstand	Harnsäure in Gramm, volumetrische Methode	Differenz der volumetrischen Bestimmung gegenüber Ludwig	
1	0·4732	0·4934	100	13·6	18° C., 747 B.	0·4643	—1·9%	
2	0·5748	0·7187	100	18·05	25·5 740	0·5883	+2·3	
3	0·3680	0·4359	100	11·5	18 758	0·37793	+2·7	
4	0·5160	0·5392	100	15·28	18 758	0·5240	+1·5	
5	0·3172	0·3502	100	9·4	19 737	0·3129	—1·3	
6	0·3169	0·3518	200	18·8	19 737	0·3129	—1·3	
7	0·4163	0·4378	100	12·66	19 737	0·4216	+1·3	
8	0·2904	0·3006	50	4·35	18 740	0·2970	+2·3	
9	0·2690	0·2783	100	7·04	18 740	0·2758	+2·5	
10	0·5733	0·6059	100	17·8	22 754	0·5993	+4·5	
11	0·6729	0·7551	100	20·52	22 754	0·6894	+2·4	Endpunkt nach Hopkins-Folin schwer zu erkennen.
12	0·5447	0 6275	100	27·33	21·5 740	0·5720	+5·0	
13	0·3601	0·4454	100	11	21·5 740	0·3633	+0·9	
14	0·4842	0·5136	100	14·62	20 748	0·4930	+1·8	
15	0·5784	0·6129	100	17·6	19 752	0·5988	+3·5	
16	0·8126	nicht bestimmt	50	12·16	18 740	0·8304	+2·2	
17	0·7308	» »	100	22·27	20 748	0 7512	+2·8	
18	0·6946	» »	100	21	23 753	0·7064	+1·7	

Digitized by Google

Versuch II. Die volumetrische Bestimmung der Harnsäure in 100 cm^3 eines alkalisch gemachten Harnes ergab:

11·2 cm^3 N bei 18° C. und 747 mm B.

Zu 100 cm^3 dieses alkalisch gemachten Harnes wurden hinzugefügt 0·1046 g Harnsäure.

In der aus diesen 100 cm^3 Harn abgeschiedenen Harnsäure wurde gefunden:

Harnsäure volumetrisch 42·3 cm^3 N bei 18° C. und 747 mm B.

Somit als Differenz des Stickstoffes gefunden:

	31·1 cm^3 bei 18° C. und 747 mm B. =
	31·1 × 0·003395 = 0·1055 g Harnsäure.
Thatsächlich zugefügt ..	0·1046 g »
Differenz	0·0009 g Harnsäure.

Aus vorstehenden Beleganalysen ergibt sich, dass die neue volumetrische Methode für die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harne vollkommen geeignet ist und an Exactheit von keiner der üblichen Methoden übertroffen wird.

Was die Differenzen der volumetrischen Methode gegenüber der Ludwig-Salkowski'schen Methode betrifft, so ist aus vorstehend angeführter Tabelle ersichtlich, dass meine Methode — wenn man das Mittel aus allen Differenzen zieht — gegenüber dieser ein Plus von 2% ergibt. Dies steht in vollständiger Übereinstimmung mit Ludwig's eigener Angabe, dass nach seiner Methode von abgewogenen Harnsäuremengen circa 2% der Bestimmung entgehen.

Die Formel für die Berechnung der Harnsäure aus dem abgelesenen N-Volumen lautet:

$$X = V\frac{3(b-w)1\cdot2540}{760(1+0\cdot00366\,t)},$$

wobei X die Harnsäuremenge in Milligrammen, V die abgelesenen Cubikcentimeter Stickstoff, b den Barometerstand, t die Temperatur und w die dieser Temperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes bedeuten.

Digitized by Google

Zur Vereinfachung liegt dem Apparate nachstehende Tabelle[1] bei, welche die Benützung der Formel überflüssig macht, indem man die Zahl der abgelesenen Cubikcentimeter Stickstoff mit dem Factor der Tabelle, welcher dem beobachteten Drucke und der Temperatur entspricht, multipliciert und so direct die Milligramme Harnsäure pro Liter Harn erhält.

Voraussetzung ist selbstverständlich, dass 100 cm^3 Harn verwendet wurden. Wurde eine andere Harnmenge — etwa n cm^3 — in Arbeit genommen, so ist das Resultat mit $\frac{100}{n}$ zu multiplicieren.

Vorstehende Untersuchungen lassen sich in Kürze wie folgt zusammenfassen: Durch eine vergleichende Untersuchung über die Exactheit der bisher üblichen Bestimmungsmethoden der Harnsäure wird erwiesen, dass die Hopkins-Folin'sche Methode bei reinen Harnsäurelösungen und bei verdünnten Harnen vollkommen befriedigende Resultate liefert, dagegen bei concentrierten und pathologischen Harnen meistens zu hohe Werte ergibt. Hierdurch wurde eine Untersuchung über die Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel (Permanganat, Bichromat, Wasserstoffsuperoxyd, Millon'sches Reagens) auf Harnsäure veranlasst, deren wesentlichstes Resultat ist, dass unter bestimmten Bedingungen die Harnsäure durch Permanganat in saurer Lösung quantitativ in Harnstoff übergeführt wird, ohne dass dieser einen Zerfall in Ammoniak und Kohlensäure erleidet. Hierauf gründet Verfasser eine neue Bestimmung der Harnsäure, mit specieller Berücksichtigung der Harnsäurebestimmung im Harne.

Für letztere Zwecke wird nach Folin die Harnsäure durch essigsaures Ammon abgeschieden, das Ammoniak durch Kochen mit Magnesia entfernt, der Rückstand nach dem beschriebenen Verfahren mit Permanganat oxydiert und aus dem

---

[1] Zwischen den in der Tabelle berücksichtigten Barometerständen und Temperaturen liegende Werte können durch Interpolation leicht berechnet werden.

Digitized by Google

Tabelle zur Harnsäurebestimmung.

1 cm^3 Stickstoff entspricht Grammen Harnsäure im Liter.

Bei Entnahme von 50 oder 200 cm^3 sind die Zahlen mit 2, respective $^1/_2$ zu multiplicieren.

Barometer-stand	10°	12°	14°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	25°
700	0·0330	0·0327	0·0324	0·0321	0·0320	0·0318	0·0317	0·0315	0·0313	0·0312	0·0310	0·0307
2	331	328	325	322	320	319	317	316	314	313	311	308
4	332	329	326	323	321	320	318	317	315	314	312	309
6	333	330	327	324	322	321	319	318	316	315	313	310
8	334	331	328	325	323	322	320	319	317	316	314	311
710	335	332	329	326	324	323	321	320	318	317	315	311
2	336	333	330	327	325	324	322	320	319	317	316	312
4	337	334	331	328	326	325	323	321	320	318	317	313
6	338	335	332	329	327	326	324	322	321	319	317	314
8	339	336	333	330	328	326	325	323	322	320	318	315
720	340	337	334	331	329	327	326	324	323	321	319	316
2	341	338	335	332	330	328	327	325	323	322	320	317
4	342	338	335	332	331	329	328	326	324	323	321	318
6	342	339	336	333	332	330	329	327	325	324	322	319
8	343	340	337	334	333	331	329	328	326	325	323	320

Digitized by Google

Barometer-stand	10°	12°	14°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	25°
730	0·0344	0·0341	0·0338	0·0335	0 0334	0·0332	0 0330	0·0329	0·0327	0·0326	0·0324	0·0320
2	345	342	339	336	335	333	331	330	328	326	325	321
4	346	343	340	337	335	334	332	331	329	327	326	322
6	347	344	441	338	336	335	333	332	330	328	327	323
8	348	345	342	339	337	336	334	332	331	329	328	324
740	349	346.	343	340	338	337	335	333	332	330	329	325
2	350	347	344	341	339	338	336	334	333	331	329	326
4	351	348	345	342	340	338	337	335	334	332	330	327
6	352	349	346	343	341	339	338	336	335	333	331	328
8	353	350	347	344	342	340	339	337	335	334	332	329
750	354	351	348	345	343	341	340	338	336	335	333	330
2	355	352	349	346	344	342	341	339	337	336	334	331
4	356	353	350	347	345	343	341	340	338	337	335	332
6	357	354	350	347	346	344	342	341	339	338	336	332
8	358	355	351	348	347	345	343	342	340	338	337	333
760	359	356	352	349	348	346	344	343	341	339	338	334
2	360	356	353	350	349	347	345	344	342	340	338	335
4	361	357	354	351	350	348	346	344	343	341	339	336
6	362	358	355	352	350	349	347	345	344	342	340	337
8	363	359	356	353	351	350	348	346	345	343	341	338
770	364	360	357	354	352	351	349	347	346	344	342	339

Digitized by Google

entstandenen Harnstoff der Stickstoff durch Bromlauge in einem Azotometer ausgetrieben.

Die Messung des entwickelten Stickstoffes lässt den Harnsäuregehalt direct berechnen. Die Anwendbarkeit der Methode wurde durch Beleganalysen von Harnsäurelösungen von bestimmtem Gehalte und durch Bestimmungen von Harnsäure in verschiedenen Harnen erwiesen, wo diese Resultate gut mit den nach Ludwig-Salkowski erhaltenen übereinstimmten.

Digitized by Google

Über eine schnelle und exacte Methode zum Nachweis von Quecksilber im Harne

von

Dr. **Adolf Jolles,**

Docent am k. k. Technologischen Gewerbemuseum in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. März 1900.)

In Anbetracht des Umstandes, dass es bei den physiologischen und pathologischen Harnuntersuchungen auf Quecksilber hauptsächlich darauf ankommt, die Anwesenheit oder Abwesenheit von Quecksilber unzweideutig zu erweisen, und dass ferner im Falle einer quantitativen Bestimmung die geringe Menge Quecksilber, welche sich im Harne überhaupt vorzufinden pflegt, die gewichtsanalytische Bestimmung einigermaßen unsicher erscheinen lässt, habe ich mich veranlasst gefunden, die seinerzeit publicierte Methode[1] in mehreren Punkten wesentlich zu vereinfachen.

Eine Unzukömmlichkeit des früheren Verfahrens ist die Verwendung des gekörnten Goldes, welches erst zu diesem Zwecke hergestellt werden muss. Nun ist die Herstellung der feinen Goldkörner ein Vorgang, dessen einzelne Factoren man nicht ganz in der Hand hat, so dass es nicht immer gelingt, die Goldkörner in jener Form zu erhalten, dass man später durch Plattdrücken derselben Goldplättchen von der nöthigen Oberflächenbeschaffenheit erhält. Überdies musste dieses Gold behufs Erzielung einer möglichst großen Oberfläche im Mörser in der Form dünner Plättchen gedrückt werden, welche bei längerem Gebrauche abzubröckeln beginnen, so dass mit der Zeit ein Verlust an Gold unvermeidlich wird. Überdies haben

[1] Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Classe; Bd. CIV, Abth. II. b, Juli 1895.

Digitized by Google

Versuche ergeben, dass das elektrolytisch abgeschiedene Gold, wie es z. B. bei vergoldeten Elektroden in Verwendung steht, in Bezug auf Amalgamierungsfähigkeit gleich verwendbar wie das gekörnte Gold ist. Auf Grund dieser Erfahrung wurde zur Amalgamierung ein elektrolytisch vergoldetes Platinblech verwendet, welches durch seine handliche Form, sowie durch die große Oberfläche, trotz welcher nur eine relativ minimale Goldmenge nothwendig war, eine wesentliche Vereinfachung und Verbilligung des Verfahrens erzielt.

In der weiteren Ausführung wurde die Modification angebracht, dass statt der bekannten Zinnchlorürreaction als Reagens zum Nachweise des Quecksilbers Schwefelwasserstoffwasser angewendet wurde, eine Reaction, die an Empfindlichkeit und Deutlichkeit diejenige mit Zinnchlorür noch übertrifft.

Eben dieselbe Reaction mit Schwefelwasserstoffwasser dient zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harne. Das Verfahren ist ein colorimetrisches, wie solche bereits von mehreren Autoren[1] in Vorschlag gebracht wurden, und besteht in der Vergleichung von aus dem Harne dargestellten Quecksilberlösungen mit Lösungen von bekanntem Quecksilbergehalte, welch letztere im Interesse der Genauigkeit unter absolut gleichen Bedingungen hergestellt werden mussten, wie die aus dem Harne gewonnenen Quecksilberlösungen.

Bei den geringen Quecksilbermengen, die sich erfahrungsgemäß im Harne vorzufinden pflegen, erscheint eine colorimetrische Bestimmung — unter Voraussetzung der Einhaltung aller erforderlichen Vorsichtsmaßregeln — zuverlässiger als eine gewichtsanalytische Bestimmung, wo die gefundene kleine Gewichtsmenge als Differenz zweier relativ großer Gewichte auftritt, so dass ein eventueller sehr geringer Wägungsfehler auf das Resultat einen bedeutenden Einfluss haben muss.

Qualitativer Nachweis des Quecksilbers.

100 bis 150 cm^3 Harn werden mit circa 5 bis 10 cm^3 concentrierter Salzsäure versetzt, erwärmt, hierauf portionenweise

[1] Nachweis und Bestimmung des Quecksilberdampfes in der Luft. Von Kunkel und Fessel (Verhandlungen der physik.-med. Gesellschaft, Würzburg 1899, 33, 1).

Digitized by Google

chlorsaures Kali bis zur Gesammtmenge von circa 1·5 bis 2 *g* hinzugefügt, und die Flüssigkeit so lange im schwachen Kochen erhalten, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist. Hierauf wird das Gefäß mit heißem destilliertem Wasser bis zum ursprünglichem Volumen aufgefüllt, und dann das galvanisch vergoldete Platinwellblech[1] vermittels eines Platindrahtes, welcher durch zwei in der Platte angebrachte Ösen durchgezogen ist, eingesenkt, das Gefäß auf dem Drahtnetze mäßig erwärmt, 30 *cm*³ Zinnchlorürlösung[2] zugesetzt und das Erwärmen durch eine Viertelstunde fortgesetzt. Hierauf wird das vergoldete Platinwellblech — oder kurz die Platte genannt — herausgenommen, zuerst unter der Wasserleitung und dann mit destilliertem Wasser abgespült. Alsdann wird die Platte über einem entsprechend großen Uhrglase oder noch besser über eine möglichst flache, mit Ausguss versehene Schale gehalten, mit warmer verdünnter Salpetersäure abgespritzt, in die Salpetersäure gelegt, so dass sie allseitig von dieser bespült ist, und eventuell noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nunmehr wird die Platte mit einer geringen Menge destilliertem Wasser abgespritzt, die salpetersaure Lösung für sich weiter auf dem Wasserbade eingedampft, und zwar bis auf ein Volumen von 2 bis 3 *cm*³. Diese Flüssigkeit wird in ein Reagensglas übergeleert und entweder mit dem gleichen Volumen einer Zinnchlorürlösung oder noch besser mit 2 bis 3 *cm*³ frisch hergestelltem Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Bei Gegenwart von Quecksilber entsteht im ersteren Falle eine deutliche Trübung, im letzteren Falle eine deutlich wahrnehmbare Braungelbfärbung.

Die unterste Grenze dieser Probe liegt bei Verwendung von Zinnchlorür bei

0·00016 *g* Hg für 100 *cm*³ Harn

[1] Zu diesem Zwecke eignen sich die von W. C. Heraeus in Hanau hergestellten Platinwellblech-Elektroden (circa 5 *cm* lang, circa 5 *cm* breit). Übrigens leistet ein vergoldetes Platinblech, welches leicht erhältlich ist, dieselben Dienste.

[2] 40 *g* Zinn werden in concentrierter Salzsäure unter Erwärmen gelöst und die verdampfte Salzsäure solange ergänzt, bis sämmtliches Zinn gelöst ist. Alsdann wird die Lösung mit etwas destilliertem Wasser verdünnt, filtriert und auf 300 *cm*³ aufgefüllt.

Digitized by Google

und bei Verwendung von Schwefelwasserstoffwasser bei

0·000066 *g* für 100 cm^3 Harn.

Quantitative Quecksilberbestimmung.

Princip der Methode.

Das Princip der Methode beruht auf den Gelbfärbungen, welche durch Schwefelwasserstoffwasser in sehr verdünnten Quecksilberlösungen entstehen, und auf der colorimetrischen Feststellung des Gehaltes an Quecksilber durch den Vergleich mit Lösungen von bekanntem Quecksilbergehalte. Bei derartigen Bestimmungen ist es aber von Wichtigkeit, unter absolut gleichen Bedindungen zu arbeiten, d. h. man muss die Vergleichslösungen in dieselben Quecksilberverbindungen überführen, wie sie bei der zu untersuchenden Lösung zum Zwecke der colorimetrischen Bestimmung erhalten wird. Dies wird dadurch erreicht, dass man abgemessene Mengen von Sublimatlösungen von bekanntem Gehalte an Quecksilber mit Salpetersäure eindampft und auf bestimmte Volumina auffüllt.

Nachdem die Anwendung des metallischen Quecksilbers besonders beim Abwägen minimaler Quantitäten eine etwas umständliche Procedur ist, wurde zunächst untersucht, ob es möglich sei, aus dem viel handlicheren und ganz rein erhältlichen Sublimat durch Eindampfen mit Salpetersäure das Chlor soweit zu verdrängen, dass ein störender Einfluss auf die colorimetrische Bestimmung ausgeschlossen ist. Zu diesem Zwecke wurden zwei Lösungen hergestellt von genau gleichem Quecksilbergehalte, die eine durch Auflösen einer bestimmten Quecksilbermenge in Salpetersäure und darauffolgendes entsprechendes Verdünnen, die andere durch Auflösen der äquivalenten $HgCl_2$-Menge in Wasser, Eindampfen mit Salpetersäure und Auffüllen auf dasselbe Volumen. Zahlreiche vergleichende colorimetrische Bestimmungen gaben ganz gleiche Farbenintensität, wodurch also die Verwendbarkeit der Sublimatlösung zur Herstellung der Vergleichslösung auf dem angegebenen Wege zweifellos dargelegt ist.

Digitized by Google

Experimenteller Theil.

Für die Versuche diente eine Sublimatlösung, die durch Auflösen von 2·0504 *g* Sublimat in 500 cm^3 destilliertem Wasser hergestellt wurde.

50 cm^3 dieser Lösung wurden mit destilliertem Wasser verdünnt und auf 500 cm^3 aufgefüllt.

Diese 500 cm^3 entsprechen 0·20504 *g* $HgCl_2$.

Von dieser Lösung wurden 50 cm^3 entnommen und auf 500 cm^3 gebracht.

100 cm^3 dieser Lösung enthalten 4·1008 *mg* $HgCl_2$ (Lösung I). 100 cm^3 der Lösung I wurden in ein der Goldplatte entsprechendes Becherglas gebracht, mit circa 200 cm^3 destilliertem Wasser versetzt, dann circa 10 cm^3 concentrierte Salzsäure hinzugefügt,[1] die Wellblechplatte eingesenkt, 30 cm^3 der Zinnchlorürlösung hinzugefügt und circa 20 Minuten mäßig auf dem Drahtnetze erwärmt. Die Platte wurde hierauf herausgenommen, mit Wasser abgespült und in eine passende, mit Ausguss versehene, sehr flache Glasschale gebracht. Hierauf wurden 100 cm^3 Salpetersäure (1:10) hinzugefügt, die Schale auf dem Wasserbade erwärmt, bis Dämpfe von Salpetersäure zu entweichen begannen, alsdann die Platte vorsichtig mit destilliertem Wasser abgespritzt, der Inhalt der Schale in einen Messkolben von 50 cm^3 Inhalt gebracht, die Schale zweimal mit geringen Mengen destillierten Wassers nachgespült, und der Kolben mit destilliertem Wasser auf 50 cm^3 aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 5 cm^3 zur colorimetrischen Bestimmung verwendet.

Ausführung der colorimetrischen Bestimmung.

Je 6 Eprouvetten von gleicher Höhe und Breite wurden mit 2, 4, 6, 8, 10, 12 cm^3 einer Sublimatlösung gefüllt, die wie folgt hergestellt wurde.

50 cm^3 der Lösung I wurden mit 10 cm^3 Salpetersäure (1:10) auf circa 20 cm^3 eingedampft und alsdann mit destilliertem

[1] Ein Zusatz von chlorsaurem Kalium war in Ermangelung von organischen Substanzen bei diesen Versuchen überflüssig.

Digitized by Google

Wasser wieder auf 50 cm^3 aufgefüllt. Durch diesen Vorgang wird erreicht, dass die Vergleichslösungen in genau derselben Weise hergestellt erscheinen, wie die zu untersuchende Lösung, was insofern von Bedeutung ist, als bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Quecksilberverbindungen Umsetzungen erfolgen können, die bei der colorimetrischen Bestimmung — wie vergleichende Versuche gezeigt haben — von wesentlichem Einflusse sind.

Jede dieser mit 2, 4, 6, 8, 10 cm^3 der Sublimatlösung gefüllten Eprouvetten wurden der Reihe nach mit 10, 8, 6, 4, 2 cm^3 destillierten Wassers gefüllt, ebenso wurde die mit 5 cm^3 der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Eprouvette mit 7 cm^3 destillierten Wassers verdünnt, und alle Eprouvetten mit 3 cm^3 Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Nach sorgfältigem Umschütteln werden dann die Farbenintensitäten miteinander verglichen.

Die Beobachtung ergab, dass die Farbe der zu untersuchenden Quecksilberlösung zwischen der vierten und fünften Röhre lag. Um nun den Gehalt an Quecksilber noch genauer festzustellen, wurde ein zweiter Versuch in gleicher Weise wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass der Zusatz von Sublimatlösung folgender war.

Rohr	I	enthielt	8·4 cm^3
»	II	»	8·8
»	III	»	9·2
»	IV	»	9·6
»	V	»	10·0.

Jedem Rohre wurden 3 cm^3 Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt, hierauf bis zur Marke 15 mit destilliertem Wasser versetzt, umgeschüttelt und neuerdings mit 5 cm^3 der zu untersuchenden Flüssigkeit, die in oben angegebener Weise wieder frisch hergestellt wurde, verglichen. Die Beobachtung ergab, dass die Farbenintensität zwischen 9·6 und 10·0 lag. Zur Berechnung wurde das Mittel, also 9·8 cm^3, gewählt.

Diese 9·8 cm^3 entsprechen $0{\cdot}041008 \times 9{\cdot}8 = 0{\cdot}4019$ mg $HgCl_2$. Nun enthalten 5 cm^3 der zur Controlbestimmung verwendeten Lösung 0·41008 mg $HgCl_2$. Somit resultiert eine

Digitized by Google

Differenz von 0·0082 *mg* oder in Procenten ausgedrückt circa 2%.

Versuch II. Die Quecksilberbestimmung wurde in gleicher Weise durchgeführt, nur wurden von der Vergleichslösung 6 cm^3 zur Bestimmung verwendet,

entsprechend .....0·4923 *mg* $HgCl_2$.
Gefunden wurden .....0·4839 *mg* »
Die Differenz beträgt .....0·0084 *mg* »,

oder in Procenten ausgedrückt 1·7%.

Versuch III. Verwendet wurden 7 cm^3 Vergleichslösung,

entsprechend .....0·5635 *mg* $HgCl_2$.
Gefunden wurden .....0·5561 *mg* »
Die Differenz beträgt .....0·0074 *mg* »,

oder in Procenten ausgedrückt 1·41%.

Bei den oben angeführten Versuchen wurde auch festgestellt, dass ein einmaliges Einsenken der Platte genügt, da nach dem zweiten Einsenken der ausgeglühten Platte die qualitative Probe mit Schwefelwasserstoffwasser nur eine sehr schwache Färbung ergab, aus deren Bestimmung eine so minimale Differenz resultierte, dass sich ein zweites Einsenken der Platte vollkommen erübrigte.

Wurden jedoch mehr als 7 cm^3 der Vergleichslösung verwendet, dann ergab nach dem zweiten Einsenken der Platte die qualitative Probe eine deutlich erkennbare Färbung. Aus diesem Grunde ist bei den nachfolgenden Versuchen, wo mehr als 7 cm^3 der Vergleichslösung in Verwendung genommen wurden, die Platte zweimal und auch dreimal eingesenkt worden.

Versuch IV. 200 cm^3 der Vergleichslösung wurden auf ein kleines Volumen eingedampft und der Rückstand in 50 cm^3-Kölbchen bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt (Vergleichslösung II).

Von dieser Lösung wurden 5 $cm^3 = 0·82016$ *mg* Hg zur colorimetrischen Bestimmung verwendet und zur Abscheidung des gesammten Quecksilbers die Platte dreimal eingesenkt.

Gefunden .....0·81061 *mg* Hg
Differenz.....0·00955 *mg* » ,

in Procenten ausgedrückt 1·2%.

Digitized by Google

Versuch V. Von der Vergleichslösung II wurden 6 cm^3 verwendet,

entsprechend .....0·9709 *mg* Hg.
Gefunden .....0·9869 *mg* »
Differenz.....0·0160 *mg* » ,

in Procenten ausgedrückt 1·6%.

Versuch VI. Von der Vergleichslösung II wurden 10 cm^3 verwendet,

entsprechend .....2·2320 *mg* Hg.
Gefunden .....2·1855 *mg* »
Differenz .....0·0475 *mg* » ,

in Procenten ausgedrückt 2·1%.

Wie aus obigen Versuchen hervorgeht, ist es erforderlich, um das Hg aus dem Harne vollständig abzuscheiden, die Platte dreimal und bei noch größeren Quecksilbermengen eventuell auch noch öfter die Platte einzusenken.

Um sich diese etwas zeitraubende Manipulation zu ersparen, ist es bei der quantitativen Bestimmung des Quecksilbers in Harnen am besten, sich vorerst durch einen Vorversuch zu überzeugen, ob bei einem zweiten Einsenken der Platte noch Quecksilber zur Abscheidung gelangt. Ist dies der Fall, dann empfiehlt es sich, statt 300 cm^3 Harn nur 150 cm^3 Harn für die quantitative Hg-Bestimmung zu verwenden, die entnommene Harnmenge mit destilliertem Wasser auf circa 300 cm^3 zu verdünnen und den Vorversuch zu wiederholen. Ergibt sich nunmehr, dass bei dem zweiten Einsenken der Platte keine Spur von Quecksilber mehr nachweisbar ist, dann wird die durch die erste Einsenkung der Platte gewonnene Quecksilbersalz-Lösung direct zur colorimetrischen Bestimmung verwendet. Findet man jedoch bei der zweiten Einsenkung noch deutliche Spuren von Quecksilber, dann entnimmt man für die quantitative Bestimmung nur 100 oder eventuell 50 cm^3 Harn, verdünnt die entnommene Harnmenge mit destilliertem Wasser auf circa 300 cm^3, setzt circa 10 cm^3 concentrierte Salzsäure und behufs Zerstörung der organischen Substanzen etwa 2 bis 5 *g* chlorsaures Kali hinzu, erwärmt die Flüssigkeit

Digitized by Google

so lange, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist und führt die Bestimmung in der bereits angegebenen Weise weiter durch.

Ich habe nach diesem Verfahren in diversen normalen quecksilberfreien Harnproben, welche mit bestimmten Mengen von Sublimatlösungen versetzt wurden, den Quecksilbergehalt bestimmt, und gestatte mir nachstehend einige Beleganalysen, welche sich alle auf pro Liter Harn beziehen, anzuführen.

Laufende Nummer	Hg vorhanden	Hg gefunden	Differenz in Procenten
1	16·4 *mg*	16·00 *mg*	2·5
2	16·4	16·00	2·5
3	22·8	22·45	1·8
4	34·2	33·45	2·2
5	46·0	44·6	3·05

Auf Grund der bei den verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Resultate, kann die zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harne in Vorschlag gebrachte Methode als eine genügend zuverlässige und für die Praxis sehr wohl geeignete Methode bezeichnet werden.

Digitized by Google

IX. SITZUNG VOM 15. MÄRZ 1900.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. XXI, Heft 2 (Februar 1900).

Der Secretär, Herr Hofrath Prof. V. v. Lang, legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

I. »Beitrag zur Perspective des Kreises und anschließend zur Construction der Axen und Kreisschnitte für Flächen zweiten Grades«, von Herrn Prof. Johann Sobotka an der böhmisch-technischen Hochschule in Brünn.

II. »Zur Frage der Entstehung der Poljen«, von Herrn Dr. Friedrich Katzer in Sarajevo.

Das w. M. Herr Hofrath Zd. H. Skraup übersendet eine Abhandlung aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien: »Über die Umlagerung des Cinchonins (ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung)«, von Rud. Wegscheider.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Einige Sätze über die reellen Wurzeln der Integrale von homogenen linearen Differentialgleichungen zweiter Ordnung«.

Das w. M. Herr Prof. K. Grobben überreicht eine Arbeit von Herrn Dr. Adolf Steuer an der k. k. zoologischen Station in Triest, betitelt: »Die Diaptomiden des Balkan, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis des *Diaptomus vulgaris* Schmeil.«

Digitized by Google

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Società meteorologica italiana, Atti del IV congresso meteorologico italiano promosso dalla Società meteorologica italiana tenuto a Torino dal 12 al 15 settembre 1898. Turin, 1899. 8°.

Digitized by Google

Über die Umlagerung des Cinchonins

(Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung)

von

Rud. Wegscheider.

(Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1900.)

Vor kurzem[1] habe ich gezeigt, dass ein von der Zeit unabhängiges Verhältnis zwischen den Mengen der durch zwei Reactionen entstehenden Producte das Vorliegen einer Reaction mit Nebenwirkung beweist, und dass in diesem Falle die Ausdrücke für die Geschwindigkeiten der beiden Reactionen sich nur um einen von der Zeit unabhängigen Factor unterscheiden können.

Dieser Satz gestattet eine Anwendung auf die Umlagerung des Cinchonins durch Halogenwasserstoffsäuren.

Das Cinchonin wird durch starke Mineralsäuren in mehrere isomere Basen umgelagert. Skraup hat in einer wichtigen Arbeit[2] gezeigt, dass wesentlich bloß eines der Isomeren des Cinchonins (das α-*i*-Cinchonin) entsteht, wenn die Umlagerung durch Halogenwasserstoffsäuren bei niedriger Temperatur bewirkt wird, und dass sich daneben auch die Halogenwasserstoff-Additionsproducte des Cinchonins bilden. Er hat ferner gezeigt, dass die Mengen des gebildeten α-*i*-Cinchonins und des gebildeten Additionsproductes in einem von der Zeit, der Concentration der Säure und der Temperatur unabhängigen, dagegen von der Natur der Halogenwasserstoffsäure abhängigen Verhältnisse stehen, welches Verhältnis er Umwandlungs-

[1] Zeitschrift für phys. Chem., *30*, 599 [1899].

[2] Monatshefte für Chemie, *20*, 585 [1899].

Digitized by Google

verhältnis nannte. Nur bei längerer Versuchsdauer tritt eine Störung ein, welche darauf zurückzuführen ist, dass das gebildete α-*i*-Cinchonin ebenso wie Cinchonin, nur viel langsamer, Halogenwasserstoff addiert; infolge dessen verschiebt sich das Verhältnis zwischen Anlagerungs- und Umlagerungsproduct später zu Ungunsten des letzteren.

Skraup hat auf die Analogie zwischen der Umlagerung des Cinchonins und der Umlagerung der Maleïnsäure in Fumarsäure hingewiesen,[1] welch' letztere auch häufig zusammen mit der Bildung von Additionsproducten eintritt.[2] Beispielsweise entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf Maleïnsäure Fumarsäure und daneben auch Chlorbernsteinsäure; ebenso entstehen bei der Einwirkung von Wasser in höherer Temperatur auf Maleïnsäure Fumarsäure und Äpfelsäure nebeneinander.

J. Wislicenus hatte die Umlagerung von Stereoisomeren mit doppelt gebundenem Kohlenstoff durch die Annahme intermediärer Additionsproducte erklärt.[3] Es wäre also die Chlorbernsteinsäure das Zwischenproduct bei der Überführung von Maleïnsäure in Fumarsäure, oder es würde sich mit anderen Worten um eine Reaction mit Folgewirkung handeln.

Gegenüber dieser Auffassung haben Anschütz, Fittig und Skraup hervorgehoben, dass das angenommene Zwischenproduct häufig bei den Versuchsbedingungen, unter welchen die Umlagerung erfolgt, völlig beständig ist und daher nicht als Zwischenproduct betrachtet werden kann. Speciell beim Cinchonin hat Skraup nachgewiesen, dass die Halogenwasserstoff-Additionsproducte, deren Bildung neben der Umlagerung einhergeht, unter den Versuchsbedingungen nicht in α-*i*-Cinchonin verwandelt werden können, und daher mit Recht erklärt: »Die Umwandlung des Cinchonins in α-*i*-Cinchonin ist keine indirecte, sondern eine directe.«[4]

Dass die Auffassung Skraups durch die von ihm beobachtete Thatsache des constanten Umwandlungsverhältnisses

---

[1] L. c. und Monatshefte für Chemie, *18*, 417 (1897).

[2] Skraup, Monatshefte für Chemie, *12*, 107 (1891).

[3] Abhandl. der math.-phys. Classe der königl. Sächs. Gesellsch. der Wiss., *14*, Nr. 1, S. 13 (1889).

[4] Monatshefte für Chemie, *20*, 589 (1899).

Digitized by Google

eine weitere Bestätigung findet, soll im folgenden gezeigt werden.

I. Die Anlagerung und Umlagerung des Cinchonins sind Nebenreactionen.

Nach Skraup stehen die gebildeten Mengen des Anlagerungs- und Umlagerungsproductes in einem constanten Verhältnisse.

Verlaufen zwei Reactionen nebeneinander, so kann ein von der Zeit unabhängiges Verhältnis der bei den zwei Reactionen entstehenden Producte nur eintreten, wenn die Reactionen Nebenreactionen sind, wie ich in der früher erwähnten Abhandlung gezeigt habe.[1]

Außerdem können aber zwei Reactionsproducte in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse gebildet werden, wenn die entstehenden Stoffe Producte einer und derselben Reaction sind. Werden die zwei Producte durch eine Reaction gebildet, so stehen ja die entstehenden Mengen in einem stöchiometrischen, durch die Reactionsgleichung angegebenen Verhältnisse, welches naturgemäß von der Zeit unabhängig ist.

Diese zweite Möglichkeit kann im vorliegenden Falle als ausgeschlossen gelten.

Bezeichnet man die Cinchoninmolekel $C_{19}H_{22}N_2O$ mit Ci, die damit isomere Molekel des *α-i*-Cinchonins mit Ci′, ferner ein Halogenatom mit *X*, und macht man die wahrscheinlichste Annahme, dass die Lösung die Salze der Basen mit 2 Molekeln Halogenwasserstoff enthält, so würde die Annahme, dass das Anlagerungsproduct und das Umlagerungsproduct bei derselben Reaction entstehen, das Bestehen einer Reactionsgleichung von folgender Form bedingen:

$$m\,Ci.2HX + n\,HX \rightarrow n\,C_{19}H_{23}XN_2O.2HX + (m-n)\,Ci'.2HX.$$

m und *n* müssen in dieser Gleichung ganze Zahlen sein.

Ob sich die Versuche von Skraup durch derartige Reactionsgleichungen darstellen lassen, lässt sich nicht mit Sicherheit

[1] Anmerkung bei der Correctur. Dieser Satz bedarf, wie ich demnächst zeigen werde, einer kleinen und für die hier zu behandelnden Fragen völlig belanglosen Einschränkung.

Digitized by Google

entscheiden, da die Versuche der Natur der Sache nach für diesen Zweck nicht genügend genau sein konnten.

Wenn man aber auch die Annahme macht, dass die Versuchsergebnisse mit ganzzahligem m und n vereinbar seien, so kommt man auf völlig unwahrscheinliche Reactionsgleichungen.

$\frac{m-n}{n}$ ist das von Skraup angegebene Umwandlungsverhältnis (Molekelverhältnis Umlagerungsproduct : Anlagerungsproduct). Sein Wert beträgt für Chlorwasserstoff ungefähr 1 : 0·8, für Bromwasserstoff ungefähr 1 : 3, für Jodwasserstoff 1 : 8. Unter Zugrundelegung dieser Zahlen wäre für Chlorwasserstoff $m = 9$, $n = 4$, für Bromwasserstoff $m = 4$, $n = 3$, für Jodwasserstoff $m = 9$, $n = 8$.

Derartige Reactionsgleichungen können als ausgeschlossen gelten. Denn wegen der durch die Zusammensetzung der entstehenden und verschwindenden Körper nicht begründeten Höhe der Coefficienten würden sie ohne Analogie dastehen; außerdem ist die aus den Versuchsergebnissen mit Nothwendigkeit folgende Abhängigkeit der Coefficienten von der Natur des Halogens äußerst unwahrscheinlich.

An diesen Betrachtungen wird durch eine andere Annahme über die Zusammensetzung der in der Lösung vorhandenen Salze nichts erhebliches geändert. Ebenso ist die Frage, ob Ionen oder undissociierte Molekeln reagieren, für diese Erörterung ohne Belang.

Man wird also bei der den Chemikern ohnedies selbstverständlich erscheinenden Annahme bleiben müssen, dass zwei Reactionen gleichzeitig verlaufen. Bei der einen der beiden Reactionen wird Hydrochlorcinchonin (beziehungsweise die analogen Brom- und Jodderivate), bei der anderen α-*i*-Cinchonin gebildet. Da diese beiden Körper durch zwei getrennte Reactionen, und zwar in einem von der Zeit unabhängigen Mengenverhältnisse entstehen, und da die Reaction in homogener Lösung erfolgt, liegt der von mir theoretisch behandelte Fall vor. Es ist daher entsprechend meinen Auseinandersetzungen aus dem constanten Umwandlungsverhältnisse zu schließen, dass die beiden Reactionen im Verhältnisse von

Digitized by Google

Nebenreactionen stehen, d. h. dass bei beiden Reactionen dieselben Stoffe verbraucht werden, und dass die entstehenden Stoffe keine weitere Veränderung (oder richtiger nur Veränderungen, welche wegen ihrer geringen Reactionsgeschwindigkeit vernachlässigt werden können) erleiden, da sonst Gegen- oder Folgewirkungen vorliegen würden. Ferner ist zu schließen, dass die Ausdrücke für die Geschwindigkeiten der beiden Reactionen sich nur um constante Factoren unterscheiden.

Es sind daher alle Reactionsgleichungen ausgeschlossen, bei denen *α-i*-Cinchonin oder Hydrochlorcinchonin weiter verändert wird. (Das *α-i*-Cinchonin wird allerdings thatsächlich weiter verwandelt, indem es Halogenwasserstoff addiert; aber wenn diese Reaction einen merklichen Betrag erreicht, hört auch das Umwandlungsverhältnis auf constant zu sein, wie von Skraup gezeigt wurde. Im folgenden wird nur jene Zeit in Betracht gezogen, während welcher das Umwandlungsverhältnis als constant betrachtet werden kann.)

Man kann daher auf Grund des constanten Umwandlungsverhältnisses sagen, dass das *α-i*-Cinchonin nicht aus Hydrochlorcinchonin u. s. w. entsteht, also auch, dass die Anlagerungsproducte nicht Zwischenproducte der Reaction sein können. Skraup hat denselben Schluss aus der Beständigkeit der Anlagerungsproducte gezogen.

Es müssen daher sowohl die Anlagerungsproducte, als auch das Umlagerungsproduct direct aus Cinchonin entstehen. Man kommt also zu den Reactionsgleichungen

$$Ci.2HX + HX \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O.2HX \text{ und}$$
$$Ci.2HX \rightarrow Ci'.2HX,$$

wenn man annimmt, dass die Salze in der Lösung die aufgeschriebene Zusammensetzung haben, und dass die undissociierten Molekeln reagieren. Diese Gleichungen können modificiert werden, wenn man den Salzen Formeln mit einem HX zuschreibt oder Reactionen zwischen Ionen annimmt. Für unseren Zweck sind aber solche Abänderungen nur von Interesse, wenn sie die Ordnung der Reactionen verändern.

Die (übrigens unwahrscheinliche) Annahme, dass die Salze in der Lösung bloß eine Molekel Halogenwasserstoff enthalten,

Digitized by Google

würde an den Gleichungen nichts Wesentliches ändern, ebenso wenig die Annahme, dass die Salze in Form ihrer Ionen reagieren. Dagegen würde die Anlagerungsreaction trimolecular, wenn der Halogenwasserstoff in Form der Ionen reagieren würde:

$$Ci.2HX+\overset{+}{H}+\bar{X} \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O.2HX.$$

Wesentliche Änderungen würden sich ferner ergeben, wenn man den bei einer und derselben Reaction in Betracht kommenden Salzen nicht analoge Formeln zuschreiben würde, z. B.:

$$Ci.2HX \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O.HX \text{ oder}$$
$$Ci.HX+HX \rightarrow Ci'.2HX.$$

Doch ist es sehr unwahrscheinlich, dass letztere Annahmen der Aufstellung der Geschwindigkeitsgleichungen zugrunde gelegt werden dürfen. Vermuthlich würden solche Reactionen in zwei Stufen erfolgen. Die zweite Stufe wäre die Salzbildung oder der Salzzerfall, z. B. $Ci.HX \rightarrow Ci'.HX$ und $Ci'.HX+HX \rightarrow Ci'.2HX$. Da die Bildung oder der Zerfall von Salzen mit sehr großer Geschwindigkeit vor sich geht, hätte die zweite Stufe der Reaction auf die Geschwindigkeitsgleichung keinen Einfluss.

Man darf daher wohl die beiden Reactionen durch die Formeln ausdrücken:

$$Ci+HX \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O \text{ und } Ci \rightarrow Ci',$$

wobei es dann dahingestellt bleibt, ob Salze oder Ionen bei der Reaction in Betracht kommen.

II. Die Form der Gleichungen für die Reactionsgeschwindigkeiten.

Unabhängig von jeder Hypothese über die Art der an den beiden Reactionen betheiligten Molekeln lässt sich aussagen, dass in beiden Geschwindigkeitsgleichungen neben der Concentration des Cinchonins auch die Concentration der Säure vorkommen muss. Denn die Reactionen treten nur bei Gegen-

Digitized by Google

wart überschüssiger Säure in merkbarem Grade ein. Da die Reactionen nicht eintreten, wenn entweder Cinchonin oder die Säure fehlt, müssen die Concentrationen beider Stoffe, zu irgend einer endlichen, von Null verschiedenen, positiven Potenz erhoben, als Factoren in den Ausdrücken für die beiden Reactionsgeschwindigkeiten vorkommen. Daneben können sie noch in anderen Functionen auftreten.

Die beiden Geschwindigkeitsgleichungen haben daher die Form

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_1^{n_1} c_2^{n_2} f(c_1, c_2) \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dt} = k_2 c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \varphi(c_1, c_2),$$

wo c_1 die Concentration des Cinchonins, c_2 die Concentration der Halogenwasserstoffsäure bedeutet.

Aus dem Auftreten eines von der Zeit unabhängigen Umwandlungsverhältnisses folgt nun weiter, dass die beiden Ausdrücke für die Geschwindigkeiten sich nur durch constante Factoren unterscheiden können. Da die Concentration des Cinchonins mit der Zeit veränderlich ist, folgt also $n_1 = \nu_1$. Dagegen kann man nicht schließen, dass $n_2 = \nu_2$ und $f(c_1, c_2) = \varphi(c_1, c_2)$ sei, da bei den Skraup'schen Versuchen die Halogenwasserstoffsäure in erheblichem Überschusse vorhanden war, und daher ihre Concentration als annähernd constant zu betrachten ist. Wohl aber kann man schließen, dass $\frac{f(c_1, c_2)}{\varphi(c_1, c_2)} = F(c_2)$ ist, wo F eine von c_1 freie Function bedeutet.

Die beiden Geschwindigkeitsgleichungen haben daher die Form

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_1^{n_1} c_2^{n_2} f(c_1, c_2) \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dt} = k_2 c_1^{n_1} c_2^{n_2} \frac{f(c_1, c_2)}{F(c_2)}.$$

Nun hat aber Skraup nicht bloß gefunden, dass das Umwandlungsverhältnis von der Zeit unabhängig ist, sondern es ist auch bei verschiedenen Anfangsconcentrationen der Säure von der Säureconcentration unabhängig. Letzteres ist allerdings nur durch Versuche mit Bromwasserstoff dargethan worden, bei denen die Constanz des Umwandlungsverhältnisses nicht befriedigend war. Aber immerhin gestatten die

Digitized by Google

erhaltenen Zahlen die Annahme, dass das Umwandlungsverhältnis von der Säureconcentration wenigstens annähernd unabhängig ist. Es wurde nämlich bei 25° gefunden mit vierzehnfach normaler Bromwasserstoffsäure 2·2, 2·0, 3, 3·7, 3·7, mit zehnfach normaler 2·8, 2·6, 4·3.

Nimmt man also mit Skraup an, dass das Umwandlungsverhältnis von der Säureconcentration unabhängig ist, so ergibt sich daraus, dass auch c_2 in identischer Weise in beiden Geschwindigkeitsgleichungen vorkommen muss. Das constante Umwandlungsverhältnis wird ausgedrückt durch die Gleichung $\frac{x}{y} = K$, woraus $\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = K$ folgt. K ist von der Concentration der Säure unabhängig.

Setzt man die Werte für $\frac{dx}{dt}$ und $\frac{dy}{dt}$ ein, so erhält man

$$c_2^{n_2 - \nu_2} F(c_2) = \frac{K k_2}{k_1} \text{ oder } \frac{c_2^{\nu_2}}{F(c_2)} = \frac{k_1 c_2^{n_2}}{k_2 K}.$$

Die beiden Geschwindigkeitsgleichungen haben daher die Form

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_1^{n_1} c_2^{n_2} f(c_1, c_2)$$

und

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_1}{K} c_1^{n_1} c_2^{n_2} f(c_1, c_2).$$

Die beiden Reactionsgeschwindigkeiten sind daher von der Concentration des Cinchonins und der Halogenwasserstoffsäure in derselben Weise abhängig.

III. Die Form der Reactionsgleichungen.

Aus dem Umstande, dass die beiden Reactionsgeschwindigkeiten von den Concentrationen in derselben Weise abhängen, folgt, dass entweder die Reactionsgleichungen hinsichtlich der bei den Reactionen verbrauchten Stoffe identisch sind (kurz gesagt, dass die linken Seiten der Reactionsgleichungen identisch sind), oder dass, wenn die Identität nicht zutrifft, die Stoffe außerdem derart als Katalysatoren wirken, dass die Geschwin-

Digitized by Google

digkeitsgleichungen trotz der Verschiedenheit der Reactionsgleichungen bis auf die Constanten identisch werden.

Der erstere Fall (Gleichheit der linken Seiten der Reactionsgleichungen) würde bei folgenden Formulierungen eintreten:

$$Ci.2HX \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O.HX \text{ und } Ci.2HX \rightarrow Ci'.2HX$$

oder

$$Ci.HX+HX \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O.HX \text{ und } Ci.HX+HX \rightarrow Ci'.2HX.$$

Bei dem ersten Paare von Reactionsgleichungen müsste außerdem eine katalytische Beschleunigung beider Reactionen durch den Halogenwasserstoff angenommen werden.

Derartige Formulierungen sind wenig wahrscheinlich; ich will mich bei ihnen nicht aufhalten, da auch ohne Annahme der Gleichheit der linken Seiten der Reactionsgleichungen eine befriedigende Darstellung der Thatsachen gegeben werden kann.

Als sachgemäßeste Formulierung der beiden Reactionsgleichungen muss die folgende betrachtet werden:

$$Ci.2HX+HX \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O.2HX \text{ und } Ci.2HX \rightarrow Ci'.2HX.$$

Damit beide Reactionsgleichungen auf dieselbe Form der Ausdrücke für die Reactionsgeschwindigkeiten führen, muss man dann annehmen, dass der Stoff, welcher bei der ersten Reaction angelagert wird, bei der zweiten als katalytischer Beschleuniger wirkt. Es liegt dann ein Fall vor, den ich in meiner mehrfach erwähnten Abhandlung bereits kurz besprochen habe.[1]

Die Anlagerungs- und die Umlagerungsreaction verlaufen also nicht sozusagen zufällig nebeneinander, sondern es besteht zwischen ihnen ein Zusammenhang, indem gerade der Stoff, welcher angelagert werden kann, auch die Umlagerung katalytisch beschleunigt. Die vorstehenden Betrachtungen führen also zu der Skraup'schen Auffassung, dass »die Umlagerung abhängig ist von einer parallel laufenden, zweiten chemischen Veränderung der ursprünglichen Substanz«. Selbstverständlich bleibt aber die Möglichkeit offen, dass es Stoffe gibt, welche

[1] S. 599, oben.

Digitized by Google

die Umlagerung katalytisch beschleunigen, ohne mit der ursprünglichen Substanz in anderer Richtung in Reaction zu treten. Beim Cinchonin ist allerdings die letztere Möglichkeit, wie es scheint, nicht realisiert. Denn Salpetersäure, welche nicht angelagert wird, lagert auch nicht um; die Schwefelsäure aber, welche umlagernd wirkt, reagiert auch in anderer Richtung mit Cinchonin.[1]

Es ist nunmehr zu erwägen, ob eine katalytische Beschleunigung der Umlagerungsreaction durch den anlagerungsfähigen Stoff angenommen werden kann, ohne mit den Thatsachen in Widerspruch zu kommen.

Skraup hat mit Recht hervorgehoben, dass die Umlagerung nicht durch eine reine katalytische Säurewirkung (genauer gesagt durch eine reine katalytische Wirkung der Wasserstoffionen) zustande kommt, da die drei Halogenwasserstoffsäuren die Umlagerung sehr verschieden rasch bewirken und da Salpetersäure überhaupt nicht umlagernd wirkt. Dagegen ist, worauf bis jetzt nicht aufmerksam gemacht wurde, eine katalytische Wirkung der Halogenionen und Wasserstoffionen oder der nicht dissociierten Säuremolecüle sehr wohl denkbar. Die katalytische Wirkung von $\bar{Cl}$ und $\bar{J}$, oder von ClH und JH braucht nicht nur nicht dieselbe zu sein, sondern es ist vielmehr fast selbstverständlich, dass die Constante der katalytischen Wirkung von der Natur des Katalysators abhängig ist.

Schreibt man die Reactionsgleichung für die Anlagerungsreaction $Ci.2HX+\overset{+}{H}+\bar{X}\rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O.2HX$, so ist die Geschwindigkeit dieser Reaction gegeben durch $\frac{dx}{dt}=k_1c_1c_2c_3$, wo c_1 die Concentration des reactionsfähigen Theiles des Cinchoninsalzes, c_2 die der Wasserstoff- und c_3 die der Halogenionen bedeutet. Dann muss die Geschwindigkeit der Umlagerungsreaction gegeben sein durch $\frac{dy}{dt}=k_2c_1c_2c_3=\varkappa_2c_2.\varkappa_3c_3.c_1$, wo $\varkappa_2$ und $\varkappa_3$ die Constanten der katalytischen Beschleunigung durch die Wasserstoff-, beziehungsweise die Halogenionen sind.

[1] Privatmittheilung von Prof. Skraup.

Digitized by Google

Bei Anwendung verschiedener Säuren sind die $\varkappa_2$ identisch, dagegen die $\varkappa_3$ verschieden. Die Verschiedenheit der $\varkappa_3$ bedingt die verschiedene Wirkung verschiedener Säuren. Zum Zustandekommen der Umlagerung ist die katalytische Wirkung beider Ionenarten erforderlich. Das drückt sich dadurch aus, dass die Factoren, welche die beiden katalytischen Wirkungen bestimmen, nicht in der Form $(a+\varkappa c)$ auftreten. Würde man die katalytische Wirkung der Halogenionen in der Form $a_3+\varkappa_3 c_3$ einführen, so müsste auch Salpetersäure umlagernd wirken. Es wäre dann für $c_3 = 0$ $\frac{dy}{dt} = \varkappa_2 c_2 . a_3 . c_1$, welcher Ausdruck bei Gegenwart von Wasserstoffionen nicht Null wird.

Einfacher und wahrscheinlicher ist die Annahme, dass bei der Anlagerung undissociierte Halogenwasserstoffmolecüle reagieren. Dann ist die Reactionsgleichung für die Anlagerung $Ci.2HX+HX \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O.2HX$ und die Geschwindigkeit dieser Reaction $\frac{dx}{dy} = k_1 c_1 c_4$, wo c_4 die Concentration der undissociierten Halogenwasserstoffmolecüle bedeutet. Dann gilt für die Geschwindigkeit der Umlagerung $\frac{dy}{dt} = k_2 c_1 c_4$; man muss daher eine katalytische Beschleunigung durch die undissociierte Halogenwasserstoffsäure annehmen. Diese wird von der Natur der Säure abhängen; es ist daher verständlich, dass der Reactionsverlauf von der Natur der Säure abhängt, und dass Salpetersäure nicht umlagert. Denn aus der Fähigkeit der undissociierten Halogenwasserstoffmolecüle, die Umlagerung katalytisch zu beschleunigen, folgt keineswegs, dass alle undissociierten Säuremolecüle dieselbe Fähigkeit besitzen.

Zwischen den beiden besprochenen Möglichkeiten wird sich kaum durch Versuche entscheiden lassen. Wäre bei den Halogenwasserstoffsäuren das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz giltig, so wäre $c_4 = Kc_2c_3$, so dass beide Annahmen zur selben Formel für die Reactionsgeschwindigkeiten führen.[1] Das trifft

[1] Daraus würde sich die Möglichkeit ergeben, Anlagerung von undissociiertem Halogenwasserstoff und katalytische Beschleunigung durch die Ionen (oder umgekehrt) anzunehmen; es wäre nicht nothwendig, dass dieselbe Molecülgattung beide Reactionen bewirkt.

Digitized by Google

zwar unter Zugrundelegung des Rudolphi-van 't'Hoff'schen Verdünnungsgesetzes nicht zu. Aber eine experimentelle Entscheidung ist doch bei der Cinchoninumlagerung wegen des Fehlens genauer analytischer Methoden, wegen der großen Concentration der anzuwendenden Säuren und wegen der Störungen durch weitere gleichzeitig verlaufende Reactionen kaum zu erbringen.[1]

Jedenfalls stellt sich der von Skraup nachgewiesene Zusammenhang zwischen Anlagerungs- und Umlagerungsreaction in der Sprache der chemischen Kinetik als die Vereinigung der Anlagerungsfähigkeit und der katalytischen Beeinflussung der Umlagerung bei den Halogenwasserstoffsäuren dar.

IV. Atomistisch-kinetische Auffassung des Nebeneinanderverlaufens von Anlagerung und Umlagerung.

Der Nutzen atomistisch-kinetischer Vorstellungen gehört gegenwärtig zu den bestrittensten Punkten der erkenntnistheoretischen Beurtheilung naturwissenschaftlicher Forschungsmethoden. Diesbezüglich entscheidet, wie in vielen anderen Fällen, der Erfolg. Obwohl ich die Bedenken gegen einen allzu ausgedehnten Gebrauch atomistisch-kinetischer Vorstellungen theile, zögere ich doch nicht, im vorliegenden Falle von dieser Vorstellungsweise Gebrauch zu machen, da sie mir ein brauchbares Bild der Erscheinungen zu liefern scheint.

Es kann nicht bezweifelt werden, dass die isotherme Umwandlung von Cinchonin in *α-i*-Cinchonin ebenso wie andere derartige Umlagerungen mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft ist. Trotzdem tritt die Reaction nicht freiwillig ein.

Dafür gibt es zwei Erklärungen. Die eine[2] nimmt an, dass die Reaction auch bei Abwesenheit von Katalysatoren eintritt, aber mit außerordentlich geringer Geschwindigkeit. Die beschleunigende Wirkung des Katalysators wird als gegebene Thatsache ohne den Versuch einer Erklärung hingenommen. Die andere Erklärung[3] nimmt an, dass »die Gesammtarbeit,

[1] Aus diesen Gründen musste auch von einer Berechnung der Skraup'schen Versuche abgesehen werden.

[2] Siehe z. B. Ostwald, Zeitschrift für phys. Chem., *32*, 183 (1900).

[3] Siehe z. B. van t'Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, I, 206, 209 (1898).

Digitized by Google

welche die Umwandlung zu leisten vermag, nicht der treibenden Kraft in jedem Stadium dieser Umwandlung entspricht. ..... Es ist sehr leicht möglich, dass sich eine gesammte positive Arbeitsleistung mit einer negativen in einzelnen Perioden der Verwandlung paart.« Dementsprechend nimmt van t'Hoff an, dass Maleïnsäure sich bei gewöhnlicher Temperatur und Abwesenheit eines Katalysators überhaupt nicht (auch nicht mit sehr geringer Geschwindigkeit) in das Isomere mit kleinerer freier Energie (Fumarsäure) umlagert. Es bestehen hemmende Einflüsse, welche die Verschiebung der Atome im Molecüle verhindern; Katalysatoren[1] heben die der Atomverschiebung entgegenstehenden Hemmungen auf. In welcher Weise diese Aufhebung geschieht, hat van t'Hoff nicht besprochen.

Es soll nun versucht werden, diese van t'Hoff'sche Auffassung auf die Umlagerung des Cinchonins und verwandte Erscheinungen anzuwenden; hieher gehört insbesondere auch die Umlagerung von Maleïnsäure in Fumarsäure, bei der ebenfalls Anlagerung und Umlagerung nebeneinander eintreten.[2] In beiden Fällen handelt es sich wohl um die Umwandlung eines Körpers, welcher eine Kohlenstoffdoppelbindung enthält, in ein structuridentisches Stereoisomeres.[3]

Die Verschiedenheit solcher Stereoisomerer erklärt man gegenwärtig mit Hilfe der van t'Hoff'schen Vorstellung von der tetraedrischen Anordnung der Kohlenstoffvalenzen, welche von J. Wislicenus[4] ausgestaltet und insbesondere auch auf die Umlagerungen der Stereoisomeren mit Kohlenstoffdoppelbindung angewendet wurde.

---

[1] L. c., S. 212.

[2] Skraup, Monatshefte für Chemie, *12*, 107 (1891).

[3] Skraup, Monatshefte für Chemie, *18*, 417 (1897); *20*, 587 (1899). Während der Correctur erhielt ich eine Privatmittheilung von Prof. Skraup, derzufolge Cinchonin und *α-i*-Cinchonin möglicherweise nicht stereoisomer, sondern structurisomer sind. Dann wären die folgenden Betrachtungen auf das Cinchonin nicht anwendbar. Hiedurch würde aber weder die Anwendung der folgenden Betrachtungen auf die katalytische Umlagerung der Stereoisomeren mit Kohlenstoffdoppelbindung, noch der Nachweis, dass es sich bei der Cinchoninumlagerung um Nebenwirkungen handelt, berührt.

[4] Abhandl. der math.-phys. Classe der königl. Sächs. Gesellsch. der Wiss., *14*, Nr. 1.

Digitized by Google

Nach dieser Hypothese entsprechen die Formeln

$$\begin{array}{ccc} a\ C\ b & & a\ C\ b \\ \| & \text{und} & \| \\ c\ C\ d & & d\ C\ c \\ \text{(I)} & & \text{(II)} \end{array}$$

verschiedenen Stoffen, weil die doppeltgebundenen Kohlenstoffatome nicht um ihre Verbindungslinie drehbar sind. Dagegen entsprechen die (räumlich zu denkenden) Formeln

$$\begin{array}{ccc} b & & b \\ a\ C\ b & & a\ C\ b \\ | & \text{und} & | \\ c\ C\ d & & d\ C\ c \\ d & & d \end{array}$$

nicht verschiedenen Stoffen, weil bei einfacher Kohlenstoffbindung die beiden Kohlenstoffatome um ihre Verbindungslinie frei drehbar sind.

Im Sinne der Anschauungen von J. Wislicenus[1] wirken innerhalb des Molecüls zwischen den Atomen oder Atomgruppen *a*, *b*, *c* und *d* specifische Affinitäten auch dann, wenn die betreffenden Gruppen nicht direct miteinander gebunden sind. Nun unterscheiden sich die Isomeren I und II nur durch die gegenseitige Lage der Gruppen *a*, *b*, *c* und *d*. Auf dieser verschiedenen Lagerung beruht die Verschiedenheit der freien Energien der beiden Isomeren; aus der Verschiedenheit der freien Energien folgt aber die Möglichkeit einer Umlagerung der Form mit der größeren freien Energie in die Form mit kleinerer freier Energie. Nun tritt diese Umlagerung keineswegs unter allen Umständen ein. Es müssen also in jenen Fällen, wo die Umlagerung nicht freiwillig eintritt, Hemmungen vorhanden sein, welche sich der Umlagerung widersetzen. Über die Natur der Hemmungen kann man folgende Hypothese aufstellen:

Die Umwandlungsfähigkeit des Stoffes mit der größeren freien Energie (den ich der Kürze halber den metastabilen

[1] L. c., S. 14 ff.

Digitized by Google

nennen will) in den Stoff mit der kleineren freien Energie (den stabilen) beruht darauf, dass die zwischen den Substituenten *a*, *b*, *c* und *d* thätigen Kräfte die Kohlenstoffatome um ihre Verbindungslinie zu drehen streben.[1] Die Drehung bedingt eine vorübergehende Lösung beider Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen und eine continuierliche Änderung der gegenseitigen Lage der Substituenten. Die Hemmung wird nun darin bestehen, dass die völlige Lösung der Doppelbindung mit einer Vermehrung der freien Energie verknüpft ist, welche größer ist als die Verminderung der freien Energie, welche gleichzeitig infolge Annäherung der vier Substituenten an die begünstigte Lage (die Lage mit kleinster freier Energie) eintritt. Die Umlagerung ist im ganzen mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft, weil die Energieänderungen bei der Lösung und bei der nach eingetretener Drehung neuerlich erfolgenden Schließung der Doppelbindung entgegengesetzt gleich sind, so dass schließlich nur die Energieverminderung infolge Lageänderung der vier Substituenten als Ergebnis der Umwandlung übrig bleibt.

Aber die Umlagerung kann in keiner Molekel anfangen, weil sie anfänglich mit einer Zunahme der freien Energie verknüpft wäre. Derselbe Gedanke lässt sich auch so ausdrücken, dass die zwischen den Substituenten thätigen Kräfte nicht ausreichen, um den Widerstand zu überwinden, den die Doppelbindung der Drehung entgegensetzt.

Eine mechanische Analogie dazu[2] wäre eine in einer aufgehängten Schale befindliche Kugel, welche nicht zu Boden fallen kann, obwohl dadurch die potentielle Energie verkleinert würde. Aber die Wanderung der Kugel bis an den Rand der Schale würde eine Vermehrung der potentiellen Energie bedingen und kann daher nicht freiwillig eintreten.

Die vorstehende Annahme über die Natur der Hemmung wird jedenfalls in jenen Fällen zu machen sein, in denen die Umlagerung auch in Lösung nicht erfolgt. Bleibt die Umlagerung

[1] Hiebei wird angenommen, dass ein Platzwechsel der Gruppen *a* und *b* unter vorübergehender Lösung ihrer Bindung an Kohlenstoff nicht möglich ist. Diese Annahme ist durch die Seltenheit derartiger Umlagerungen begründet.

[2] Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl. II. 1., S. 514.

Digitized by Google

bloß in fester Form aus, so genügt vielleicht die Annahme von Hemmungen, die auf der Molecularorientierung beruhen.[1]

Wenn das Hindernis für die Umlagerung in der beim Lösen der Doppelbindung eintretenden Zunahme der freien Energie zu erblicken ist, so ist es denkbar, dass eine Umlagerung bei niederer Temperatur nicht eintritt, wohl aber bei höherer. Denn die Änderung der freien Energie, welche beim Lösen einer Bindung eintritt, ist zweifellos von der Temperatur abhängig. Aus dem Umstande, dass der Joddampf bei niederen Temperaturen in Form von Molekeln J_2, bei hohen Temperaturen in Form von Molekeln J_1 stabil, ist, folgt, dass die Molekeln J_2 bei niederer Temperatur eine kleinere, bei hoher Temperatur eine größere freie Energie haben als die Molekeln J_1. Die Lösung der Bindung zwischen zwei Jodatomen ist also bei niederer Temperatur von einer Zunahme, bei hoher Temperatur von einer Abnahme der freien Energie begleitet. Ebenso kann die Lösung der Kohlenstoffdoppelbindung bei niederer Temperatur mit einer beträchtlichen Zunahme der freien Energie, bei höherer mit einer Abnahme oder mit einer kleineren Zunahme verbunden sein.

Betrachten wir nun wieder eine Molekel $Cab = Ccd$, in welcher die Zunahme der freien Energie bei der Lösung der Doppelbindung infolge Drehung der Kohlenstoffatome um ihre Verbindungslinie größer ist als die Abnahme der freien Energie infolge Annäherung der vier Substituenten an die begünstigte Configuration. Im Anschluss an die Anschauungen von J. Wislicenus wäre noch ein anderer Ablauf der Umlagerung möglich, nämlich derart, dass die Doppelbindung nicht völlig gelöst wird, sondern nur in eine einfache übergeht; dann würde Übertritt etwa der Gruppe *a* an die durch Lösung der Doppelbindung entstandene freie Valenz, Drehung der Kohlenstoffatome um ihre Verbindungslinie und neuerliche Schließung der Doppelbindung erfolgen. Die Drehung der Kohlenstoffatome würde nunmehr mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft sein, da während der Drehung keine Bindung gelöst wird und die vier Substituenten sich

[1] Van t'Hoff, Vorlesungen über theoret. und phys. Chem., I, 204, 206.

Digitized by Google

der begünstigten Configuration nähern; ebenso würde die Schließung der Doppelbindung eine Abnahme der freien Energie bedingen. Bei der ersten Stufe dieses Umlagerungsvorganges, der Umwandlung der Doppelbindung in eine einfache Bindung, behalten die vier Substituenten ihre relative Lage bei; es ändern sich aber ihre Entfernungen, ebenso die Entfernungen der Kohlenstoffatome, und es treten freie Affinitäten auf. Die Summe der aus diesen drei Änderungen entspringenden Änderungen der freien Energie muss positiv sein, wenn die Umlagerung nicht freiwillig eintreten soll. Nun wird die Änderung der Entfernung der Kohlenstoffatome wohl mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft sein, da Körper mit einfacher Bindung stabiler sind als die mit Doppelbindung. Dagegen kann die Änderung der Entfernung der Substituenten eine Zunahme der freien Energie bedingen; jedenfalls aber bedeutet die Bildung freier Valenzen eine Zunahme der freien Energie. Es ist daher sehr wohl möglich, dass die Gesammtänderung der freien Energie bei der ersten Stufe dieser Umlagerung in einer Zunahme besteht. Man kann sich das auch so vorstellen, dass der Übergang zur einfachen Bindung nicht möglich ist, weil die dabei auftretende Verschiebung der vier Substituenten gar nicht im Sinne der zwischen ihnen thätigen Kräfte liegt, und weil die Tendenz der Doppelbindung, in einfache Bindung überzugehen, nur wirksam wird, wenn dabei keine freien Affinitäten auftreten müssen.

Die Umlagerung wird aber möglich sein, wenn es gelingt, die Überführung der Doppelbindung in eine einfache Bindung derart durchzuführen, dass sie unter Abnahme der freien Energie erfolgt. Das wird bewirkt durch Körper, welche sich anzulagern vermögen. Der Anlagerungsvorgang besteht aus folgenden Einzelvorgängen: 1. Verwandlung der Doppelbindung in eine einfache Bindung, 2. Lösung der Bindung zwischen den beiden Theilen des sich anlagernden Molecüls, 3. Absättigung der freien Valenzen. Die beiden ersten Vorgänge werden wegen der Bildung freier Valenzen eine Zunahme, der dritte eine Abnahme der freien Energie bewirken.

Da die Anlagerungsreactionen thatsächlich freiwillig eintreten, muss die Abnahme der freien Energie überwiegen, und

Digitized by Google

zwar nicht bloß im ganzen, sondern es muss vom Beginne bis zur Vollendung der Reaction die freie Energie fortwährend abnehmen. Das kann man sich so vorstellen, dass die drei Änderungen der Energie allmählich und gleichzeitig erfolgen; die Lösung der Bindungen erfolgt allmählich, während sich gleichzeitig die anzulagernden Atome oder Atomgruppen immer mehr ihrer endgiltigen Gleichgewichtslage nähern, also ebenso allmählich die Sättigung der frei gewordenen Valenzen bewirken. In jedem Momente muss die Abnahme der freien Energie, welche der allmählich eintretenden Sättigung der Valenzen entspricht, größer sein als die Zunahme, welche der Lösung der früher bestandenen Bindungen entspricht.

Infolge der allmählichen Lösung der Doppelbindung nimmt auch der Widerstand gegen die Drehung der Kohlenstoffatome fortwährend ab. Es wird daher der Augenblick kommen, wo der Widerstand gegen die Drehung klein genug wird, um von den zwischen den Gruppen *a*, *b*, *c* und *d* wirksamen Kräften überwunden zu werden, oder wo die Drehung von Anfang an mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft ist, so dass auch die Umlagerung möglich wird. Es besteht also dann eine zweifache Möglichkeit des Reactionsablaufes. Nimmt man an, dass jede Reaction nur auf einem Wege eintreten kann, d. h. dass während der Reaction die Atome ganz bestimmte Bahnen zurücklegen, so wird der Vorgang bloß zur Anlagerung führen, wenn in jedem Augenblicke die Abnahme der freien Energie für die Anlagerungsreaction größer ist als für die Umlagerungsreaction. Ist dagegen in irgend einem Zeittheilchen die Abnahme der freien Energie für die Umlagerungsreaction die größere, so wird in diesem Zeittheilchen die Verschiebung der Atome im Sinne der Umlagerung erfolgen. Dadurch kommen die Atome (im Sinne der Wislicenus'schen Vorstellungen) in eine Configuration, welche der Anlagerung ungünstiger ist, so dass von da an in jedem Augenblicke die Abnahme der freien Energie für eine Verschiebung im Sinne der Umlagerung größer sein wird, als für eine Verschiebung im Sinne der Anlagerung. Dann wird also die Reaction vollständig im Sinne der Umlagerung verlaufen.

Digitized by Google

Die Annahme, dass die Reactionen nur auf einem Wege stattfinden, ist aber nicht nothwendig und, wenn man die kinetische Atom- und Molecularhypothese heranzieht, nicht einmal zulässig. Je nach den zufälligen Bewegungszuständen der Atome wird der Weg, den die Atome während einer Reaction zurücklegen, ein verschiedener sein. Es werden daher während der Anfangsstadien der Anlagerung die Atome in einem Theile der reagierenden Molekeln Bahnen zurücklegen, welche der Umlagerung günstiger sind, in einem anderen Theile Bahnen, welche der Anlagerung günstiger sind. Daraus ergibt sich, dass beide Reactionen neben einander eintreten werden, wie es thatsächlich beobachtet wurde. Der Bruchtheil der Molekeln, welcher der einen oder der anderen Reaction unterliegt, wird von den Concentrationen und daher auch von der Zeit unabhängig sein, da die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Atombewegungen hievon nicht beeinflusst wird, insoferne nicht die Änderung der Concentration die Rolle einer Änderung des Mediums spielt. Es folgt also aus der entwickelten Vorstellung das beobachtete constante Umwandlungsverhältnis.

Eine rohe mechanische Analogie für diese Auffassung des Vorganges ist etwa folgende. Man denke sich zwei rechteckige Tischplatten in einiger Entfernung nebeneinander mit parallelen Kanten aufgestellt. Die beiden Platten sollen nicht in einer Horizontalebene liegen, sondern eine soll etwas tiefer stehen. Wenn auf der höher stehenden Tischplatte Kugeln liegen, so fallen sie nicht zu Boden, obwohl diesem Vorgange eine Abnahme der potentiellen Energie entsprechen würde; das entspricht dem Ausbleiben der Umlagerung bei Abwesenheit des Katalysators. Nun soll den Kugeln ein Antrieb in horizontaler Richtung ertheilt werden (entsprechend dem Einflusse des Katalysators). Dadurch kommen sie an den Rand der Platte und können zu Boden fallen. Denkt man sich die Kugeln mit geeigneter Stärke derart gestossen, dass sie beim Verlassen der Tischplatte alle die gleiche Geschwindigkeit haben, aber die Richtung verschieden ist, so werden jene Kugeln, deren Geschwindigkeit senkrecht zur Tischkante steht, auf die zweite, niedriger stehende Platte gelangen (entsprechend der Anlagerungsreaction). Kugeln aber, deren Geschwindigkeit auf

Digitized by Google

der Kante nicht senkrecht steht, haben eine längere Horizontalentfernung zu durchlaufen, ehe sie zur zweiten Tischplatte gelangen. Übersteigt diese Entfernung eine bestimmte Größe, so werden die Kugeln unter das Niveau der zweiten Tischplatte sinken, ehe sie die Horizontaldistanz zurückgelegt haben, und werden daher zu Boden fallen (entsprechend der Umlagerung). In diesem Analogiefalle treten ebenfalls zwei Vorgänge nebeneinander auf, das Übertreten auf die zweite Platte, entsprechend dem Sinne des Antriebes, und das Fallen, welch letzterer Vorgang nicht im Sinne des Antriebes liegt, wohl aber durch den Antrieb ausgelöst wird.

Die vorstehende Auffassung des Umlagerungsvorganges führt nur Hypothesen ein, welche auch aus anderen Gründen in der Chemie gebraucht werden, nämlich die Valenztheorie, die stereochemische Auffassung der Isomerien bei Kohlenstoffdoppelbindung, die Hypothese von der Nichtdrehbarkeit des doppelt gebundenen und der Freidrehbarkeit des einfach gebundenen Kohlenstoffes, die Existenz von Wechselwirkungen zwischen den in der Molekel vorhandenen nicht direct gebundenen Atomen und die Hypothese von der Existenz von Bewegungen der Atome in der Molekel. Die Annahme eines continuierlichen Überganges aus dem Anfangszustande der Molekeln in ihren Endzustand, also die Existenz von Zwischenzuständen folgt mit Nothwendigkeit aus der Atomtheorie. Die Annahme, dass die Entstehung freier Valenzen, als isolierter Vorgang betrachtet, mit einer Zunahme der freien Energie verknüpft ist, ist nichts anderes als eine Umschreibung der Erfahrungsthatsache, dass organische Verbindungen mit freien Valenzen (zum mindesten in der Regel) nicht existenzfähig sind.

Versucht man die dargelegte Auffassung ihres atomistisch-kinetischen Gewandes zu entkleiden, so erscheinen als wesentliche Elemente die folgenden:

Während in einem Systeme eine Reaction abläuft, sind in demselben nicht bloß die Ausgangsstoffe und die Endproducte der Reaction enthalten, sondern auch, wenn auch in außerordentlich geringer Menge, nicht isolierbare Zwischenformen. Die Ausgangsstoffe verwandeln sich durch eine continuierliche Folge von Zwischenformen in die Endproducte. Diese Zwischen-

Digitized by Google

formen (oder die Reactionsbahnen, wie man kurz sagen kann) sind nicht zu jeder Zeit und an jedem Orte des Reactionsgemisches dieselben. Wenn die Umlagerung von metastabilen Stoffen in stabile nicht freiwillig eintritt, so ist die Annahme möglich, dass die Umlagerung den Übergang in Zwischenformen erfordert, welchen eine höhere freie Energie zukommt als der Anfangsform. Bei Anlagerungsreactionen, welche zugleich Umlagerung bewirken, kommen Zwischenformen vor, von denen aus das Eintreten der Umlagerung auch dann möglich ist, wenn sie vom Anfangszustande des umlagerungsfähigen Stoffes aus nicht von selbst eintreten kann. Es werden eben andere Reactionsbahnen eröffnet, oder, mit anderen Worten, das anlagerungsfähige Reagens verändert die Art der Zwischenformen, die zum Umlagerungsproducte führen.

Die dargelegte Auffassung befindet sich im Einklange mit der Auffassung von Skraup, dass das gleichzeitige Auftreten von Anlagerung und Umlagerung bei der katalytischen Umwandlung von Körpern mit Kohlenstoffdoppelbindung auf einem ursächlichen Zusammenhange der beiden Reactionen beruht. Nur wird der Zusammenhang in anderer Weise aufgefasst. Außerdem aber bildet sie eine Abänderung der Wislicenus'schen Auffassung, dass die Anlagerungsproducte Zwischenproducte der Umlagerung seien. Indem angenommen wird, dass zwar nicht die Anlagerungsproducte selbst, wohl aber Zwischenformen der Anlagerungsreaction Zwischenproducte der Umlagerung sind, werden die Bedenken vermieden, welche der Wislicenus'schen Auffassung entgegenstehen. Die Beständigkeit der Anlagerungsproducte und der Charakter der Reactionen als Nebenwirkungen (nicht Folgewirkungen) ist mit der Hypothese von der Rolle der Zwischenformen wohl vereinbar. Die Betrachtungen von Wislicenus über den Umlagerungsvorgang und die Configurationsbestimmung können auch bei der abgeänderten Auffassung im wesentlichen bestehen bleiben.

Bewirkt ein Reagens nur Anlagerung und keine Umlagerung, so hat man anzunehmen, dass bei keiner der bei der Anlagerungsreaction möglichen Reactionsbahnen eine Stelle existiert, von der die Fortsetzung der Reaction im Sinne der Umlagerung eine größere Abnahme der freien Energie bewirken würde.

Digitized by Google

Bewirkt der Katalysator nur Umlagerung, so ist das Entgegengesetzte anzunehmen. Jede der bei der Anlagerung möglichen Reactionsbahnen enthält eine Stelle, von der aus die weitere Umwandlung im Sinne der Umlagerung die begünstigte ist.

Diese Auffassung scheint mir auf alle Umlagerungen der Körper mit Doppelbindung anwendbar zu sein, welche durch gelöste Katalysatoren bewirkt werden.

V. Die Hypothese der Zwischenformen in ihrer Beziehung zum Gesetze der Umwandlungsstufen und zum chemischen Gleichgewichte.

Wenn die Zwischenformen weder isolierbar, noch in Lösung mittelst physikalischer Methoden nachweisbar sind, so beweist dies, dass die Reactionsbahnen mit sehr großer Geschwindigkeit zurückgelegt werden. Dass die Reactionen trotzdem langsam verlaufen, ist dann darauf zurückzuführen, dass (entsprechend den kinetischen Vorstellungen) jeweilig nur ein Theil der Molekeln in reactionsfähigem Zustande ist, und dass bei polymolecularen Reactionen die zur Reaction nöthigen Molecüle verhältnismäßig selten in der für die Reaction geeigneten Weise zusammentreffen.

Isolierbar oder in Lösung nachweisbar scheinen Zwischenformen nur zu sein, wenn sie bestimmten Constitutions- oder Configurationsformeln entsprechen. Solche Zwischenformen sind die Estersäuren bei der Verseifung der Neutralester mehrbasischer Säuren.

Bei nachweisbaren Zwischenformen ist anzunehmen, dass sie einem relativen Minimum oder wenigstens einem Wendepunkte der Curve der freien Energie entsprechen, während dies bei den übrigen Gliedern der continuierlichen Reihe von Zwischenformen nicht der Fall ist. Die treibende Kraft ist proportional dem Gefälle der freien Energie; ist wenigstens für einen Theil der Zwischenform die treibende Kraft der Umwandlung Null, so muss sie nachweisbar sein.

Man sieht wohl, dass diese Betrachtungsweise in engem Zusammenhange mit dem von Ostwald[1] aufgestellten Gesetze

[1] Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., II, 2. S. 444, 447.

Digitized by Google

der Umwandlungsstufen steht, demzufolge ein chemisches Gebilde »beim Verlassen eines unbeständigen Zustandes nicht den beständigsten Zustand aufsucht, sondern den nächstliegenden, d. h. den (vorübergehend oder dauernd) beständigen, welcher von dem augenblicklichen aus mit dem geringsten Verlust von freier Energie erreicht werden kann«. Wenn bei jeder Reaction eine continuierliche Reihe von Zwischenstufen durchlaufen wird, so müssen jene Zwischenformen, welche auf der Reactionsbahn liegen und nicht mit sehr großer Geschwindigkeit weiter umgewandelt werden, vor dem Endproducte nachweisbar sein.

Es muss schließlich noch dem Einwande begegnet werden, dass die chemischen Gleichgewichte mit dieser Betrachtungsweise unvereinbar seien. Bei Gleichgewichten hat man sich vorzustellen, dass je nach dem zufälligen Zustande der Molekeln die möglichen Reactionsbahnen theils im Sinne der einen, theils der anderen Reaction fallende freie Energie haben, so dass beide Reactionen nebeneinander möglich sind.

VI. Zur Theorie der katalytischen Wirkung.

Analog der katalytischen Umwandlung der Körper mit Kohlenstoffdoppelbindung kann man die Wirkung gelöster Katalysatoren auch in anderen Fällen auf Grund folgender Annahmen deuten: 1. Bei jeder Reaction gehen die Molekeln durch continuierliche Reihen von Zwischenformen aus dem Anfangszustande in den Endzustand über. 2. Gelöste Katalysatoren verändern die bei der Reaction zu durchlaufenden Zwischenzustände (die Reactionsbahnen), indem sie selbst mit dem katalytisch beeinflussbaren Körper in Wechselwirkung zu treten beginnen.[1]

Je nachdem das Endproduct der Reaction zwischen dem Katalysator und dem katalytisch beeinflussten Körper auf der Reactionsbahn der katalytisch beschleunigten Reaction liegt oder nicht, handelt es sich um Folgewirkung oder Neben-

[1] Vergl. die Zusammenstellung der bisherigen Theorien über Katalyse in der schönen Arbeit von Bredig und Müller v. Berneck, Zeitschrift für phys. Chemie, *31*, 343 (1899).

Digitized by Google

wirkung. Falls das Endproduct der Reaction zwischen dem Katalysator und dem katalytisch beeinflussbaren Körper in messbarer Menge entsteht, lassen sich die beiden Fälle durch Beobachtung des zeitlichen Reactionsverlaufes unterscheiden; nur bei Nebenwirkung ist ein constantes Umwandlungsverhältnis möglich.

Über die Art der Reaction zwischen dem Katalysator und dem katalytisch beeinflussbaren Körper wird man allerdings in vielen Fällen Annahmen machen müssen, die nur zu diesem Zwecke erfunden sind. Würde das in allen Fällen gelten, so hätte die ganze Auffassung keine wissenschaftliche Berechtigung. Aber im Falle der Umlagerung unter gleichzeitiger Anlagerung glaube ich gezeigt zu haben, dass die katalytische Wirkung des anlagerungsfähigen Körpers auf die Umlagerung lediglich mit Hilfe von Vorstellungen erklärbar ist, welche ohnedies auch zur Erklärung anderer Thatsachen angenommen sind. Es werden also mit Hilfe derselben Hypothesen verschiedenartige Erscheinungen erklärt; das genügt, um die Zulässigkeit (selbstverständlich aber nicht die Richtigkeit) der Betrachtungsweise darzuthun.

Katalysatoren, welche nur die Reactionsbahnen, aber nicht den durchschnittlichen Zustand der Molekeln der Ausgangsstoffe ändern, wären zu sondern von solchen, welche auch die Beschaffenheit der nicht gerade in Reaction befindlichen Molekeln verändern. Die Beeinflussung der durchschnittlichen Beschaffenheit sämmtlicher Molekeln entspricht jenen Erscheinungen, welche als »Einfluss des Mediums« bekannt sind. Dieser Einfluss bethätigt sich ebensowohl bei den Reactionsgeschwindigkeiten, wie beim optischen Drehungsvermögen[1] und anderen constitutiven Eigenschaften. Ein Stoff, der den Anfangs- und Endzustand der reagierenden Stoffe beeinflusst, muss naturgemäß auch auf die Zwischenstufen der Reaction von Einfluss sein. In diesem Falle ist es denkbar, dass ein Katalysator eine Reaction verzögert, ohne den Eintritt einer zweiten Reaction zu bewirken. Diese Annahme kann jedenfalls nur gemacht werden, wenn die Menge des Katalysators

[1] Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 210.

Digitized by Google

wenigstens im Verhältnisse zur Menge eines der an der Reaction betheiligten Stoffe nicht unerheblich ist.

Dagegen können katalytische Verzögerungen in homogener Lösung nicht durch die Annahme erklärt werden, dass der Katalysator neue Reactionsbahnen eröffnet, indem er selbst mit den betheiligten Stoffen zu reagieren beginnt; die Vermehrung der möglichen Reactionsbahnen kann nur eine Beschleunigung zur Folge haben. Wenn daher eine katalytische Verzögerung nicht durch Beeinflussung des durchschnittlichen Anfangszustandes der Molecüle erklärt werden kann, so muss vielleicht eine Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und den Zwischenformen der Reaction angenommen werden. Es ist gegenwärtig zwecklos, darauf näher einzugehen.

Für heterogene Katalysatoren wäre als folgerichtige Ergänzung der vorstehenden Anschauungen die Ansicht[1] anzunehmen, dass die Contactsubstanz oder ihre Oberfläche als das Medium zu betrachten ist, in welchem die Reaction vor sich geht. Die von Bredig und Müller v. Berneck beobachtete »Vergiftung« heterogener Katalysatoren (Platin) durch Spuren von Blausäure ist vielleicht als Veränderung der Oberfläche aufzufassen. Da nur die Veränderung einer außerordentlich dünnen Oberflächenschichte angenommen werden muss, genügen sehr kleine Mengen des Giftes.

VII. Umwandlungsverhältnis und Temperatur.

Skraup hat bei der Umwandlung des Cinchonins gezeigt, dass das Umwandlungsverhältnis nicht bloß von der Zeit und der Säureconcentration, sondern (zwischen 0 und 25°) auch von der Temperatur unabhängig ist.

Diese Erscheinung ist nicht ganz unerwartet. Wie van t' Hoff[2] hervorgehoben hat, ist der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeitsconstanten bei den meisten Reactionen ein ziemlich gleichmäßiger, indem ein Ansteigen der Temperatur

---

[1] Vergl. Bredig und Müller v. Berneck, Zeitschrift für phys. Chem., *31*, 349 [1899], Bodenstein, Gasreactionen in der chemischen Kinetik. Leipzig, Engelmann, 1899, S. 101. Es ist übrigens nicht nöthig, dass alle katalytischen Vorgänge unter dieselbe Erklärung passen.

[2] Vorlesungen über theoret. und phys. Chem., I, 224.

Digitized by Google

um 10° eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Constanten bewirkt. Dass insbesondere der Einfluss der Temperatur auf die Umlagerung des Cinchonins und auf die Anlagerung ein ähnlicher sein werde, ist darum wahrscheinlich, weil an beiden Reactionen dieseben Stoffe betheiligt sind.

Wie aus den Formeln am Schlusse des Abschnittes II dieser Mittheilung hervorgeht, ist das Umwandlungsverhältnis K gleich dem Verhältnisse der Geschwindigkeitsconstanten der beiden Reactionen. Seien diese Constanten bei der Temperatur T k_1 und k_2, so sind sie unter der Annahme, dass beide Reactionen von der Temperatur in der gleichen Weise beeinflusst werden, bei der Temperatur T_1 αk_1 und αk_2. Für das Umwandlungsverhältnis hat man $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\alpha k_1}{\alpha k_2}$; es ist also von der Temperatur unabhängig, wenn der Temperatureinfluss auf beide Reactionen gleich ist. Letzteres ist, wie erwähnt, auf Grund eines Analogieschlusses als wahrscheinlich annähernd zutreffend zu betrachten.

Die atomistisch-kinetischen Anschauungen führen noch entschiedener zur Unabhängigkeit des Umwandlungsverhältnisses von der Temperatur, wenn man annehmen kann, dass die Configuration der Molecüle und die in ihnen wirksamen Kräfte dieselben bleiben. Insolange die Temperaturerhöhung nicht die directe Umlagerung oder andere neue Reactionen ermöglicht, beginnt jede Umsetzung mit der Wechselwirkung von Cinchonin- und Halogenwasserstoffmolekeln; je nach den zufälligen Bewegungszuständen der Atome tritt Anlagerung oder Umlagerung ein. Die Temperaturerhöhung steigert die Atombewegungen, und zwar sowohl jene, welche die Umlagerung, als auch jene, welche die Anlagerung begünstigen, in gleicher Weise. Es ist also kein Grund vorhanden, warum eine Temperaturänderung das Verhältnis der Molecüle, welche der Anlagerung und der Umlagerung unterliegen verändern sollte.

Zusammenfassung.

1. Aus dem von Skraup nachgewiesenen constanten Umwandlungsverhältnisse ergibt sich, dass die beiden bei der

Digitized by Google

Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Cinchonin eintretenden Reactionen (Anlagerung und Umlagerung) Nebenreactionen sind, an welchen dieselben Stoffe im selben Molekelverhältnisse betheiligt sind. Man kann annehmen, dass nicht dissociierte Halogenwasserstoffsäure addiert wird und dass die Umlagerung durch die undissociierte Halogenwasserstoffsäure katalytisch beschleunigt wird.

2. Zwischen der Anlagerungs- und der Umlagerungsreaction kann ein ursächlicher Zusammenhang angenommen werden auf Grund einer atomistisch-kinetischen Vorstellung, welche nur die Benützung von bereits aus anderen Gründen angenommenen Hypothesen bedingt und auch mit der Unabhängigkeit des Umwandlungsverhältnisses von der Temperatur in Einklang steht.

3. Katalytische Beschleunigungen in homogener Lösung lassen sich durch die Annahme erklären, dass bei jeder chemischen Reaction eine continuierliche Folge von Zwischenzuständen durchlaufen wird und dass der Katalysator, indem er mit den reagierenden Körpern in Wechselwirkung tritt, die Art der Zwischenzustände derart verändert, dass die Reaction ermöglicht oder beschleunigt wird.

Digitized by Google

X. SITZUNG VOM 29. MÄRZ 1900.

Der Vorsitzende, Herr Präsident Prof. E. Suess, gedenkt des Verlustes, welche die mathem.-naturw. Classe durch das am 24. März l. J. erfolgte Ableben ihres correspondierenden Mitgliedes, Herrn Oberbergrathes Prof. Dr. Wilhelm Waagen in Wien, erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär, Herr Hofrath V. v. Lang, legt folgende eingelangte Arbeiten vor:

I. »Zur Photographie der Lichtstrahlen kleinster Wellenlängen«, von Victor Schumann in Leipzig.
II. »Das Compressibitätsgesetz der Flüssigkeiten«, von Prof. Dr. O. Tumlirz in Czernowitz.

Herr Custos Dr. L. Ritter Lorenz v. Liburnau übersendet einen Nachtrag zu seiner in der Sitzung vom 4. Jänner l. J. vorgelegten Arbeit: »Über einige Reste ausgestorbener Primaten von Madagaskar«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. F. Lippich übersendet eine Abhandlung von Herrn Prof. Dr. G. Jaumann in Prag, betitelt: »Zur Theorie der Lösungen«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. Dr. A. Bauer überreicht eine Arbeit aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz: »Zur Kenntnis der gefärbten Rosanilinbase und ihrer Färbungen« von Prof. Dr. G. v. Georgievics.

Versiegelte Schreiben zur Wahrung der Priorität sind eingelangt:

I. Von Herrn Andreas Jubele in Wien, einen Versuch auf dem Gebiete der Elektricität betreffend;

Digitized by Google

II. von Herrn Julius A. Reich in Wien mit dem Titel: »Beschreibung eines Verfahrens zur Darstellung von ‚Resistenzglas'«.

Herr Sectionschef i. R. Dr. Josef Ritter Lorenz v. Liburnau in Wien überreicht eine von ihm verfasste Abhandlung: »Zur Deutung der drei fossilen Fucoidengattungen *Taenidium, Gyrophyllites* und *Hydrancylus*«.

Herr Prof. Dr. Anton Heimerl in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Monographie der Nyctaginaceen. I. *(Bougainvillea, Phaeoptilum, Colignonia.)*«

Das w. M. Herr Oberbergrath Edm. v. Mojsisovics legt den »Allgemeinen Bericht und die Chronik der im Jahre 1899 innerhalb des Beobachtungsgebietes erfolgten Erdbeben« vor, welcher in der Reihe der Mittheilungen der Erdbeben-Commission als XVIII. Stück in den Sitzungsberichten abgedruckt werden wird.

Das w. M. Herr Director Prof. E. Weiss legt eine Abhandlung von Herrn Prof. Dr. G. v. Niessl in Brünn vor, betitelt: »Bahnbestimmung des Meteors vom 19. Februar 1899«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ludwig Boltzmann legt folgende zwei Arbeiten vor:

I. »Über die Additivität der Atomwärmen«, von Dr. Stefan Meyer.

II. »Zur Empfindlichkeit der Spectralreactionen«, von Prof. F. Emich in Graz.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. K. Toldt legt folgende drei Abhandlungen vor:

I. »Zur Morphologie der A. pudenda interna«, von Prof. E. Zuckerkandl in Wien.

II. »Beiträge zur Anatomie des Riechcentrums«, ebenfalls von Prof. E. Zuckerkandl in Wien.

III. »Über die Milzentwickelung von *Tropidonotus natrix*«, von Emil Glas, ausgeführt im I. anatomischen Institute der k. k. Universität in Wien.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Sigm. Exner legt eine im physiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführte

Digitized by Google

Arbeit von Herrn Arturo Brun aus Triest vor, welche den Titel führt: »Die Nerven der Milchdrüse während der Lactationsperiode«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Katzer, F., Dr., Das Eisenerzgebiet von Vareš in Bosnien. Mit 1 geolog. Karte und 22 Bildern im Texte (Separatabdruck aus dem Berg- und hüttenmännischen Jahrbuche der Bergakademien, XLVIII. Bd.). Wien, 1900. 8°.

— Die geologischen Grundlagen der Wasserversorgungsfrage von D. Tuzla in Bosnien. (Herausgegeben von der Stadtgemeinde D. Tuzla.) D. Tuzla, 1899. 8°.

Redaction der »Chemiker-Zeitung« in Berlin, Die chemische Industrie und die ihr verwandten Gebiete am Ende des XIX. Jahrhunderts. Berlin, 1900. 8°.

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIX. BAND. IV. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XI. SITZUNG VOM 5. APRIL 1900.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 108, Abth. II. a, Heft IX (November 1899).

Der Secretär, Herr Hofrath Prof. V. v. Lang, legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

I. »Über den Zusammenhang des Polarsystems einer positiv gekrümmten Rotationsfläche zweiten Grades mit dem Nullsysteme«, und

II. »Construction der Haupttangenten der Conoide mit einem Rotationsparaboloide als Leitfläche«, beide Arbeiten von Prof. Eduard Janisch in Brünn.

III. »Versuch zur Auflösung der unbestimmten Gleichungen nach einer neuen Methode«, von Bürgerschuldirector Wenzel Schuster in Falkenau a. d. Elbe.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. Dr. Alexander Bauer überreicht eine Arbeit von Prof. Dr. G. v. Georgievics und L. Springer: »Beiträge zur Kenntnis des Oxydationsprocesses«, aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht fünf Abhandlungen aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium:

I. »Über Derivate des 2-Methyl-1,3,4,5-Phentetrols«, von Karl Konya.

II. »Über Amidoderivate des Methylphloroglucins«, von Arthur Friedl.

III. »Zur Kenntnis der Monoalkyläther des Phloroglucins«, von F. Aigner.

IV. »Zur Kenntnis der Bromderivate der homologen Phloroglucine«, von Karl Rohm.

Digitized by Google

V. »Über eine neue Darstellungsweise der γ-Pyridincarbonsäure und über einige Derivate derselben«. von Ludwig Ternajgo.

Herr Dr. G. Alexander überreicht eine Arbeit aus dem I. anatomischen Institute der k. k. Universität in Wien, betitelt: »Über Entwickelung und Bau der Pars inferior labyrinthi der höheren Säugethiere: Die Entwickelung der Pars inferior labyrinthi des Meerschweines (Cavia cobaya)«.

Das w. M. Herr Director Prof. E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Dr. Egon v. Oppolzer in Prag, mit dem Titel: »Über den Zusammenhang von Refraction und Parallaxe».

Das w. M. Herr Hofrath Prof. K. Toldt überreicht eine Abhandlung von Herrn Dr. Oscar Frankl in Wien, betitelt: »Über den Descensus testiculorum«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Nansen F., The Norwegian North Polar Expedition 1893 to 1896. Scientific Results. Vol. I. London, 1900. 4°.

Haeckel E., Kunstformen der Natur. Vierte Lieferung. Leipzig und Wien. 4°.

Mc. Intosh W. C., A Monograph of the British Annelids; part II. Polychaeta, Aphinomidae to Sigalionidae. London, 1900, 4°.

Digitized by Google

Über die Reactionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd

von

C. Pomeranz.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1900.)

Die Veränderungen, welche Aldehyde durch die Einwirkung von Alkalien erleiden, gehören unzweifelhaft zu den merkwürdigsten chemischen Vorgängen, und die Mannigfaltigkeit der hierbei aus ersteren entstehenden Körper macht diese Art von Reactionen für den Chemiker zu einer wahren Fundgrube neuer Verbindungen. Außerordentlich zahlreiche und sorgfältige Untersuchungen sind daher auf diesem Gebiete ausgeführt worden, doch betreffen dieselben hauptsächlich die Endproducte der Reaction, ohne uns Aufschluss über den Mechanismus der letzteren zu geben.

Ihrem Verlaufe nach kann man derartige Reactionen in zwei Gruppen eintheilen.

Die erste Gruppe umfasst alle diejenigen Vorgänge, bei denen die Menge des betheiligten Alkalis unverändert bleibt, dasselbe also katalytisch wirkt. Hierher gehören: die Aldolcondensation, die Bildung ungesättigter Aldehyde und vielleicht auch des Benzoins. (Die Entstehung der ungesättigten Aldehyde ist als secundäre Reaction aufzufassen.)

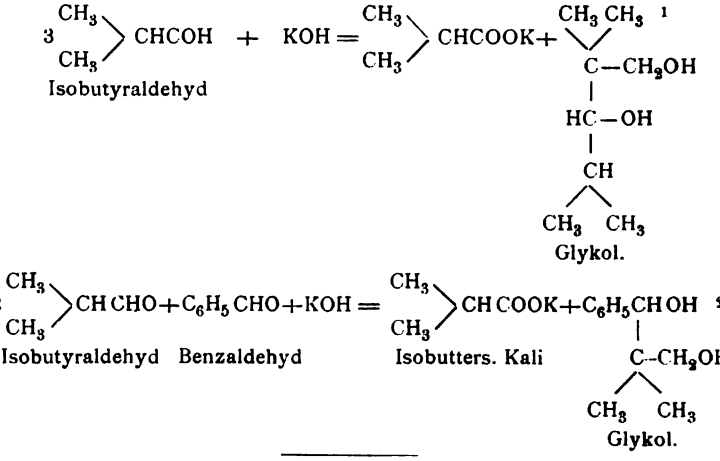
In die zweite Gruppe sind alle diejenigen Fälle einzureihen, in denen beim Zusammenbringen von Aldehyden mit Alkalien aus ersteren gleichzeitig Alkohole und Säuren entstehen. Hier nimmt in dem Maße, als die Reaction fortschreitet, die Menge

Digitized by Google

der Basis ab. Die Überführung des Benzaldehyds in Benzoesäure und Benzylalkohol (Cannizaro) ist ein classisches Beispiel derartiger Vorgänge.

$$2\,C_6H_5CHO + NaOH = C_6H_5COONa + C_6H_5CH_2OH.$$

Mitunter finden beide Arten von Umwandlungen gleichzeitig statt, also Aldolbildung verbunden mit Oxydation und Reduction. Zur Illustration dieses eigenthümlichen Verhaltens gewisser Aldehyde gebe ich einige im Lieben'schen Laboratorium ausgeführte Synthesen von Glykolen wieder.



Dass die vorstehenden und ähnliche Reactionsgleichungen nicht immer der Ausdruck des wahren Reactionsverlaufes sind, liegt auf der Hand; wir combinieren ja dieselben aus den in Wechselwirkung gebrachten Verbindungen und den Endproducten, was dazwischen ist, wird nicht berücksichtigt. Auch lassen uns derartige Gleichungen in Fällen, die der Gruppe 2 angehören, im Unklaren darüber, ob der undissociierte Theil der Alkalien oder die Ionen an der Umsetzung theilnehmen.

Es war naheliegend, zur Beantwortung solcher Fragen chemisch-physikalische Untersuchungsmethoden heranzuziehen, da dieselben noch häufig zum Ziele führen, wenn uns

[1] Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883, S. 462.

[2] Reik, ibid., 1897, S. 598.

Digitized by Google

die gewöhnlich in Anwendung kommende analytische Untersuchung der Reactionsproducte im Stiche lässt. Im nachstehenden erlaube ich mir, über einen derartigen Versuch zu berichten.

Es wurde der zeitliche Verlauf der Reaction bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd studiert, um die Ordnung des Vorganges und die Wirkungsweise des NaOH in diesem Falle festzustellen. Da Benzaldehyd in Wasser schwer löslich ist und man sowohl in wässeriger, als auch in verdünntalkoholischer Lösung zu denselben Endproducten, Benzoesäure und Benzylalkohol, gelangt, verwendete ich für sämmtliche Versuche 75procentigen Alkohol als Lösungsmittel. Statt des gewöhnlich in Anwendung kommenden Kaliumhydroxyds nahm ich Natriumhydroxyd, weil eine von allen Verunreinigungen freie Lösung des letzteren in verdünntem Alkohol aus Natrium, Alkohol und Wasser leicht hergestellt werden kann. Durch zahlreiche Vorversuche, die ich hier nicht anführe, wurden die für die Messungen geeigneten Concentrationen der reagierenden Molecülgattungen ermittelt. Dieselben mussten etwas grösser, als dies gewöhnlich üblich ist, gewählt werden, da andernfalls der Fortschritt der Reaction ein so langsamer ist, dass die Messungen ganz illusorisch werden.

Als Versuchstemperatur wurde 30° C. gewählt. Die Bestimmung der nach einer gewissen Zeit umgesetzten Menge von NaOH erfolgte durch Titration der Lösung mittelst $^2/_{10}$-Normalsäure. Die Differenz zwischen dem ursprünglichen und jeweiligen Titre der Lösung entspricht dem verbrauchten Natriumhydroxyd und gibt gleichzeitig die in Reaction getretene Menge von Benzaldehyd an. Bevor ich zur Besprechung der Untersuchungsresultate übergehe, will ich in Kürze die Versuchsanordnung beschreiben, deren ich mich bediente.

In einem 200 cm^3 fassenden, mit Marke versehenen Kolben, dessen Hals oberhalb der Marke derart erweitert ist, dass er einen doppelt durchbohrten Pfropf aufnehmen kann, wurde Benzaldehyd in 75procentigem Alkohol gelöst, der Kolben mit Stickstoff gefüllt und im Thermostaten auf die Versuchstemperatur gebracht. Zur Benzaldehydlösung wurde hierauf

Digitized by Google

die berechnete Menge einer 10procentigen NaOH-Lösung[1] hinzugefügt 75procentiger Alkohol bis zur Marke nachgefüllt und der Kolbeninhalt durchgeschüttelt. Sowohl die NaOH-Lösung, als auch den zum Verdünnen dienenden Alkohol brachte ich einige Zeit vor dem Gebrauche in den Thermostaten. Es konnte daher der Augenblick des Zusatzes der NaOH-Lösung zum Benzaldehyd als Anfang der Zählung der Reactionsdauer angenommen werden, was auch in einigen Fällen geschah. Der Kolben wurde nun mit einem doppelt durchbohrten Pfropf versehen; in die eine Bohrung passte ein bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Glasrohr, welches die Communication zwischen dem Kolbeninhalt und einer 10 cm^3 fassenden Quetschhahnpipette, ähnlich der von Ostwald[2] zum Kalibrieren von Büretten benützten, herstellte, in die zweite Bohrung ein im Kolbenhalse mündendes, rechtwinkelig abgebogenes Rohr, durch welches Luft in den Apparat mittels eines Gummiballons eingepresst werden konnte. Zwischen Gummiballon und Kolben war eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung eingeschaltet, um die Luft sauerstoffrei zu machen.

Die Verbindung zwischen Kolben, Waschflasche und Messpipette konnte durch entsprechend angebrachte Klemmen nach Belieben hergestellt oder unterbrochen werden. Diese Anordnung gestattet die Entnahme der für die Titration nöthigen Flüssigkeitsmenge aus dem Reactionsgemische bei vollständigem Ausschlusse des Luftsauerstoffs. Die Pipette wurde vor jeder Messung mit der Reactionsflüssigkeit ausgespült. Um die Ausscheidung von Benzaldehyd beim Zusatze der wässerigen Säurelösung zu vermeiden, mischte ich der zu titrierenden Flüssigkeit 20 cm^3 Alkohol bei; dadurch war der Farbenumschlag in der sich kaum trübenden Flüssigkeit deutlich sichtbar.

[1] Die NaOH-Lösung enthielt in 100 Theilen 90 Theile 75procentigen Alkohol und 10 Theile NaOH.

[2] Ostwald, Physiko-chemische Messungen, S. 103.

Digitized by Google

Bezeichnet a die ursprüngliche Concentration des NaOH (Anzahl der Grammolecüle im Liter), b die des Benzaldehyds, x die nach der Zeit t umgesetzte Menge NaOH; dann ist, wie aus der Reactionsgleichung

$$2C_6H_5CHO+NaOH = C_6H_5COONa+C_6H_5CH_2OH$$

ersichtlich, die Menge des aus dem Gemische verschwundenen Benzaldehyds $= 2x$.

Die Differentialgleichung für die Reactionsgeschwindigkeit lautet daher:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^m(b-2x)^n. \quad \ldots 1)$$

In diesem Ausdrucke bedeuten m und n die Anzahl der an der Reaction theilnehmenden NaOH, respective Benzaldehydmolecüle.

Die Gleichung 1 lässt sich leicht auf die Form

$$\frac{dx}{dt} = 2^n K(a-x)^m\left(\frac{b}{2}-x\right)^n \quad \ldots 2)$$

bringen.

Die nächstliegende Annahme ist nun, dass die Reaction entsprechend der oben angeführten Gleichung dritter Ordnung sei, dann geht 2) in

$$\frac{dx}{dt} = 4K(a-x)\left(\frac{b}{2}-x\right)^2 \quad \ldots 3)$$

über.

Bei allen von mir ausgeführten Versuchen wurden die Concentrationen des Natriumhydroxyds und Benzaldehyds derart gewählt, dass entweder $b = 2a$ oder $b = a$ war.

Für den ersten Fall wird aus 3)

$$\frac{dx}{dt} = 4K(a-x)^3, \quad \ldots 4)$$

für den zweiten Fall

$$\frac{dx}{dt} = 4K(a-x)\left(\frac{a}{2}-x\right)^2. \quad \ldots 5)$$

Digitized by Google

Durch Integration der beiden letzten Differentialgleichungen erhält man unter Berücksichtigung, dass für $t = 0$ auch $x = 0$ ist:

$$\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} = 8Kt, \qquad \ldots 6)$$

$$\frac{x}{\frac{a}{2} - x} + ln \frac{2\left(\frac{a}{2} - x\right)}{a - x} = a^2 Kt. \qquad \ldots 7)$$

In den vorstehenden Ableitungen ist die active Masse des NaOH der Gesammtmenge desselben $(a-x)$ gleichgesetzt worden; das ist aber thatsächlich nicht der Fall. Das NaOH ist nämlich nach der elektrolytischen Dissociationstheorie von Arrhenius in wässeriger und, wie neuere Untersuchungen von Cohen, Carrara und Anderen zeigen, auch in verdünnt-alkoholischer Lösung zum größten Theile in die Ionen — Na und OH — zerfallen. Es fragt sich daher, welcher Theil des Alkalis, das undissociierte NaOH oder die OH-Ionen, an der Reaction theilnehme, ob also die Reaction nach dem Schema

$$2C_6H_5CHO + NaOH = C_6H_5COONa + C_6H_5CH_2OH$$

oder

$$2C_6H_5CHO + \overset{+}{O}H = C_6H_5C\overset{+}{O}O + C_6H_5CH_2OH$$

verläuft.

Im ersten Falle ist die wirksame Menge des Ätznatrons gleich $(1-\alpha)(a-x)$, im zweiten Falle $\alpha(a-x)$ zu setzen, wenn mit α, wie üblich, der dissociierte Bruchttheil eines Grammmolecüls bezeichnet wird.

Eine weitere, noch zu erledigende Frage ist die folgende:

Bleibt der Dissociationsgrad α des NaOH, während seine Concentration im Laufe eines Versuches sich ändert — indem ja Natriumbenzoat entsteht —, constant, oder ist derselbe eine Function der abnehmenden Concentration des Alkalis?

Folgende Überlegung zeigt nun, dass für den Fall, als das entstandene Natriumbenzoat vollständig dissociiert angenommen wird, sowohl α, als auch $(1-\alpha)$ bloß von der Anfangsconcen-

Digitized by Google

tration der NaOH-Lösung abhängt, daher während der ganzen Versuchsdauer constant ist. Nach dem Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage ist

$$C_{Na\,OH} = K_1 C_{OH} C_{Na},$$

wenn mit $C_{Na\,OH}$, C_{OH}, C_{Na} die Concentrationen des undissociierten Natrons, respective der Hydroxyl- und Na-Ionen bezeichnet wird. Die Concentration der NaOH-Lösung C ist aber gleich $C_{Na\,OH} + C_{OH}$, daher $C_{Na\,OH} = C - C_{OH}$. Führt man diesen Wert für $C_{Na\,OH}$ in die obere Gleichung ein, so erhält man die Beziehung

$$C_{OH} = \frac{C}{1 + K_1 C_{Na}}.$$

Da nun nach der Voraussetzung die Concentration der Na-Ionen, C_{Na}, sich nicht ändert, so ist der Ausdruck

$$\frac{1}{1 + K C_{Na}} = \text{Const.}$$

Die Concentration der Hydroxylionen C_{OH} ist daher stets der gleiche Bruchtheil des im Reactionsgemisch noch vorhandenen Natriumhydroxyds.

In ähnlicher Weise lässt sich zeigen, dass auch die Concentration der undissociierten NaOH, $C_{Na\,OH}$, ein constanter Bruchtheil des durch die Reaction nicht consumierten Alkali ist:[1]

$$C_{Na\,OH} = \frac{K_1 C}{1 + K_1 C_{Na}}.$$

Die Constante K in den Ausdrücken 4, 5, 6 und 7 ist daher durch $k\alpha$, respective $k(1-\alpha)$ zu ersetzen, wo k eine neue Constante bezeichnet, je nachdem die Hydroxylionen oder die nicht dissociierten NaOH-Molecüle in Betracht kommen.

---

[1] Zu denselben Schlüssen gelangt man auch mit Hilfe der Theorie der isohydrischen Lösungen von Arrhenius. Diese bleibt auch dann noch in Kraft, wenn man die Giltigkeit des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes fallen lässt. Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chemie, Bd. XXXI, S. 218.

Digitized by Google

Zusammenstellung der Versuche.

In den folgenden Tabellen bedeutet t die Zeit in Minuten, $a-x$ die Concentration des NaOH. Die Constante K_3 ist für die ersten fünf Versuche aus Gleichung 6 berechnet:

$$8Kt = \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}.$$[1]

Die Zählung der Reactionsdauer wurde bei diesen Versuchen nicht vom Momente des Zusammenbringens des Natrons mit der Benzaldehydlösung, sondern von einem späteren Zeitpunkte begonnen, der in den Tabellen mit 0 bezeichnet ist.

Versuchsreihe I.

Anfangsconcentration des Natrons = 0·375.[2]
Anfangsconcentration des Benzaldehyds = 0·75.

t	$a-x$	K_3	K_4
0	0·358	—	—
80	0·343	0·00109	0·00300
280	0·316	0·00098	0·00293
510	0·290	0·00101	0·00313
825	0·260	0·00106	0·00353
1395	0·234	0·00094	0·00354

Versuchsreihe II.

Anfangsconcentration des Natrons = 0·50.
Anfangsconcentration des Benzaldehyds = 1·00.

t	$a-x$	K_3	K_4
0	0·470	--	—
60	0·440	0·00170	0·00366
117	0·412	0·00144	0·00331
157	0·397	0·00143	0·00341

[1] a_0 = dem ersten $(a-x)$-Werte in den Tabellen, entsprechend $t = 0$.
[2] Grammolecüle im Liter.

Digitized by Google

Versuchsreihe III.

Anfangsconcentration des Natrons = 0·625.
Anfangsconcentration des Benzaldehyds = 1·25.

t	$a-x$	K_3	K_4
0	0·590	- -	—
34	0·544	0·00186	0·00325
84	0·496	0·00177	0·00320
308	0·370	0·00186	0·00400
458	0·330	0·00172	0·00410

Versuchsreihe IV.

Anfangsconcentration des Natrons = 0·75.
Anfangsconcentration des Benzaldehyds = 1·5.

t	$a-x$	K_3	K_4
0	0·696	—	—
18	0 642	0·00251	0·00376
34	0·602	0·00255	0·00371
104	0·494	0·00245	0·00418
209	0·410	0·00238	0·00458
302	0·368	0·00225	0·00466
369	0·346	0·00215	0·00475

Versuchsreihe V.

Anfangsconcentration des Natrons = 1.
Anfangsconcentration des Benzaldehyds = 2.

t	$a-x$	K_3	K_4
0	0·74	—	—
32	0·61	0·00336	0·00504
72	0·52	0·00325	0·00536
107	0·48	0·00289	0·00511

Digitized by Google

In den Tabellen VI und VII wurde die Constante K_3 mit Hilfe der Gleichung 7 berechnet, da in diesen Versuchsreihen die Anfangsconcentrationen des NaOH und des Benzaldehyds gleich waren.

Die Zählung der Zeit t begann vom Momente der Vermischung der reagierenden Bestandtheile.

Versuchsreihe VI.

Anfangsconcentration des Natrons = 0·3227.
Anfangconcentration des Benzaldehydes = 0·3227.

t	x	K_3	K_4
0	0	—	—
365	0·012	0·00089	0·00342
1425	0·034	0·00092	0·00346
2670	0·052	0·00089	0·00356
4230	0·063	0·00084	0·00328
5655	0·072	0·00081	0·00317

Versuchsreihe VII.

Anfangsconcentration des Natrons = 0·75.
Anfangsconcentration des Benzaldehydes = 0·75.

t	x	K_3	K_4
0	0	—	—
78	0·076	0·00307	0·00428
135	0·109	0·00295	0·00430
268	0·154	0·00263	0·00481
393	0·198	0·00293	0·00435
570	0·218	0·00268	0·00448
1425	0·282	0·00262	0·00490
2775	0·312	0·00236	0 00480

Digitized by Google

Vergleicht man die in den Tabellen eingetragenen Constanten für eine Reaction dritter Ordnung K_3, so überzeugt man sich, dass dieselben in den Versuchsreihen mit verdünnteren Lösungen (innerhalb einer jeden Versuchsreihe) eine befriedigende Übereinstimmung zeigen, obwohl eine continuierliche Abnahme mit fortschreitender Reaction nicht zu verkennen ist. Noch viel auffallender ist diese Abnahme der K_3-Werte in den Versuchsreihen mit concentrierteren Lösungen; dieselbe erklärt sich, wie ich später zeigen werde, durch eine Complication des Vorganges. Die Constanten der verschiedenen Versuchsreihen stimmen miteinander nicht überein, sondern nehmen mit steigender Concentration zu. Nun ist nach den Erörterungen auf Seite 7 $K_3 = k\alpha$ oder $k(1-\alpha)$, wo α den Dissociationsfactor des NaOH bezeichnet; es müsste daher die Constante K_3, falls bloß die OH-Ionen in Betracht kämen, also $K_3 = k\alpha$ wäre, mit steigender Concentration fallen, da ja die Dissociation der Elektrolyte mit zunehmender Concentration kleiner wird.

Im vorliegenden Falle findet gerade das Gegentheil statt, es kann daher nur

$$K_3 = k(1-\alpha) \qquad \ldots 8)$$

sein; d. h. von den NaOH-Molecülen betheiligen sich an der Reaction bloß die nicht dissociierten, deren Zahl im Verhältnisse zur Gesammtmenge des Alkalis gering ist.

Ein weiteres interessantes Ergebniss ist das folgende:

Dividiert[1] man die Constanten K_3 in den Tabellen I bis VI durch die entsprechenden Anfangsconcentrationen der NaOH-Lösungen a:

I	II	III	IV	V	VI
$\frac{0{\cdot}00109}{0{\cdot}375}$	$\frac{0{\cdot}0017}{0{\cdot}50}$	$\frac{0{\cdot}00186}{0{\cdot}625}$	$\frac{0{\cdot}00251}{0{\cdot}75}$	$\frac{0{\cdot}00336}{1{\cdot}0}$	$\frac{0{\cdot}00089}{0{\cdot}3227}$,

so erhält man

0·0029	0·0034	0·0029	0·0033	0·00336	0·0028,

Mittel **0·0031.**

$$\frac{K_3}{a} = \frac{k(1-\alpha)}{a} = 0{\cdot}0031 = \text{Const.}$$

[1] Ich verwende die ersten Constanten in den Tabellen.

Digitized by Google

Aus der vorstehenden Gleichung folgt, da k für alle Fälle constant ist, $(1-\alpha)$ dagegen mit der Concentration a variiert, dass $\frac{1-\alpha}{a}$ ebenfalls eine Constante darstellt; oder $(1-\alpha)$ — der undissociierte Bruchtheil eines Grammolecüles Natriumhydroxyd — ist proportional der Concentration a der Natronlösung.[1]

$$1-\alpha = \varkappa a. \qquad \ldots 9)$$

Die Bildung von Benzoesäure und Benzylalkohol aus Benzaldehyd und Natriumhydroxyd ist also eine Reaction dritter Ordnung. Von der Basis betheiligen sich an der Reaction blos die undissociierten Molecüle.

Nachdem die Hauptaufgabe, die ich mir zu Beginn der Untersuchung gesteilt hatte, die Auffindung der Reactionsordnung und der Wirkungsweise des Alkalis, erledigt war, suchte ich die Ursache der Abnahme der K_s-Werte — innerhalb der einzelnen Versuchsreihen — mit der Zeit ausfindig zu machen.

Es war von vornherein wahrscheinlich, dass diese Abweichungen bloß auf Rechnung des NaOH zu setzen seien. Um nun die Wirkungsweise des letzteren möglichst rein hervortreten zu lassen, bediente ich mich der Methode der Isolierung, welche von Ostwald und van t'Hoff zur Feststellung der Reactionsordnung complicierterer Vorgänge vorgeschlagen wörden ist.

Wählt man nämlich die Concentrationen des Benzaldehyds b und des Natriumhydroxyds a derart, dass b gegen a sehr groß ist, so kann man die Abnahme von b während der Reaction vernachlässigen, b also constant setzen.

Die Differentialgleichung für die Reactionsgeschwindigkeit nimmt dann folgende einfache Form an:

$$\frac{dx}{dt} = Kb(a-x). \qquad \ldots 10)$$

Dieser Ausdruck ist gleich dem eines Vorganges erster Ordnung. Der wirksame Körper, dessen Concentration sich

[1] Wie bei sehr verdünnten wässerigen Lösungen binärer Elektrolyte.

Digitized by Google

ändert, ist bloß das NaOH, daher muss der Einfluss der wechselnden Mengen desselben auf die Constante K innerhalb einer Versuchsreihe besonders deutlich hervortreten.

Von den soeben entwickelten Gesichtspunkten ausgehend, habe ich zwei Versuchsreihen ausgeführt, deren Resultate in den nachstehenden Tabellen eingetragen sind.

Die Constanten K_1 sind mit Hilfe der bekannten Gleichung für monomoleculare Reactionen

$$K_1 = \log \frac{a_0}{a-x}^{1} \qquad \ldots 11)$$

berechnet.

Versuchsreihe VIII.

Anfangsconcentration des Benzaldehydes = 2·36.
Anfangsconcentration des NaOH = 0·25.

t	$a-x$	K_1	K_2
0	0·198	—	—
23	0·185	0·00128	0·0154
119	0·150	0·00101	0·0136
212	0·124	0·00096	0·0142
299	0·102	0·00098	0·0158
454	0·080	0·00086	0·0164

Versuchsreihe IX.

Anfangsconcentration des Benzaldehydes = 2·36.
Anfangsconcentration des NaOH = 0·175.

t	$a-x$	K_1	K_2
0	0·128	—	—
31	0·121	0·00078	0·0145
78	0·113	0·00069	0·0133
218	0 094	0·00061	0·0130
338	0·077	0·00065	0·0153
448	0·068	0·00061	0·0153

[1] $a_0 = (a-x)$ für $t = 0$.

Digitized by Google

Die Werte K_1 in den Tabellen VIII und IX, die einer monomolecularen Reaction entsprechen, sind, wie man sich leicht überzeugt, weit davon entfernt, constant zu sein, sondern nehmen continuierlich ab. Dagegen stimmen die in den mit K_2 bezeichneten Rubriken eingetragenen Constanten in jeder einzelnen Versuchsreihe recht gut untereinander überein und behalten in beiden Reihen trotz der verschiedenen Anfangsconcentrationen denselben Wert, im Mittel 0·0144.

Die Constanten K_2 sind für eine Reaction zweiter Ordnung nach der Formel

$$Kt = \frac{1}{\alpha - x} - \frac{1}{\alpha}$$

berechnet.

Überdies habe ich noch die Reactionsordnung nach der von van t'Hoff für gestörte Vorgänge angegebenen Methode[1] bestimmt.

$$n = \frac{\log \frac{v_1}{v_2}}{\log \frac{c_1}{c_2}}.$$

n bedeutet die Ordnung, v_1 und v_2 die Anfangsgeschwindigkeiten, c_1 und c_2 die entsprechenden Anfangsconcentrationen. Aus den Tabellen VIII und IX ergibt sich:

$$v_1 = \frac{0{\cdot}013}{23} = 0{\cdot}00056; \qquad \frac{v_1}{v_2} = 2{\cdot}45$$

$$v_2 = \frac{0{\cdot}007}{31} = 0{\cdot}000228$$

$$c_1 = 0{\cdot}191; \qquad \frac{c_1}{c_2} = 1{\cdot}54$$

$$c_2 = 0{\cdot}124$$

$$n = \frac{\log 2{\cdot}45}{\log 1{\cdot}54} = \mathbf{2{\cdot}07},$$

also sehr nahe = 2.

Dieses überraschende Resultat, nach welchem die active Menge des NaOH nicht mit der ersten, sondern mit der zweiten

[1] Diese Methode kann hier zur Berechnung der Reactionsordnung ebenfalls verwendet werden, da K_2 in VIII und IX um denselben Mittelwert schwanken.

Digitized by Google

Potenz seiner Concentration in die Differentialgleichungen für die Reactionsgeschwindigkeit eintreten sollte:

$$\frac{dx}{dt} = 4K(a-x)^4 \qquad \ldots 12)$$

$$\frac{dx}{dt} = 4K(a-x)^2\left(\frac{a}{2}-x\right)^2, \qquad \ldots 13)$$

die Reaction also vierter Ordnung wäre, veranlassten mich, die Versuchsresultate nach dieser Richtung umzurechnen. Die letzte Spalte in den Tabellen I bis VII enthält die Constanten K_4 für eine Reaction vierter Ordnung.

Die Constante K_4 ergibt sich aus den Gleichungen 14 und 15, die durch Integration der Ausdrücke 12 und 13 erhalten werden.

Die Integration liefert mit Rücksicht darauf, dass für $t = 0$, $x = 0$ ist,

$$\frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{a^3} = 12Kt \qquad \ldots 14)$$

$$\frac{1}{a^2}\left[\left[\frac{1}{\frac{a}{2}-x}\,\frac{1}{a-x} + \frac{4}{a}\,ln\,\frac{\frac{a}{2}-x}{a-x}\right] - \left[\frac{3}{a} + \frac{4}{a}\,ln\,\frac{1}{2}\right]\right] = Kt. \ldots 15)$$

Vergleicht man die K_3 mit den K_4 Werten, so überzeugt man sich, dass dort, wo die Reaction rasch verläuft, also in den concentrierteren Lösungen und namentlich am Anfang, K_4 constanter ist als K_3, das Umgekehrte jedoch, — K_3 constant — in verdünnten Lösungen stattfindet.

Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich nun auf folgende Weise. Bei der Aufstellung der Differentialgleichung für die Geschwindigkeit einer Reaction dritter Ordnung, wurde vorausgesetzt, dass zwei Molecüle Benzaldehyd mit einem Molecül undissociierten NaOH sich in benzoesaures Natrium und Benzylalkohol umsetzen (das Natriumbenzoat in C_6H_5COO- und Na-Ionen zerfallen). Die Reaction verläuft jedoch sehr wahrscheinlich in zwei Phasen:

Digitized by Google

$$A.\quad 2C_6H_5CHO + NaOH = (C_6H_5CHO)_2NaOH$$

$$B.\quad (C_6H_5CHO)_2NaOH = C_6H_5COO + \overset{+}{N}a + C_6H_5CH_2OH.$$

Diese Annahme ist umso plausibler, als ja Claisen[1] gezeigt hat, dass Benzaldehyd und Natriumalkoholat ein Additionsproduct $(C_6H_5CHO)_2NaOC_2H_5$ geben, welches durch Wasser in Benzoesäure und Benzylalkohol zerlegt wird. Eine analoge Verbindung, $(C_6H_5CHO)_2NaOH$, erhält man auch beim Zusammenbringen von Benzaldehyd mit festem Ätznatron. Wir haben also in unserem Falle zwei Reactionen zu berücksichtigen, von denen die erste (*A*) dritter Ordnung, die zweite (*B*) erster Ordnung ist. Die Bildung einer bestimmten Menge m des Additionsproductes geht daher — als Vorgang dritter Ordnung — in concentrierter Lösung viel rascher vor sich als in verdünnter, während die Zeit, in der dieselbe Menge m des Additionsproductes in Natriumbenzoat und Benzylalkohol zerfällt — als Vorgang erster Ordnung —, von der Concentration unabhängig ist. Erfolgt nun der Zerfall des Additionsproductes sehr langsam (im Vergleiche zu seiner Bildungsgeschwindigkeit), so werden bei der Entstehung von x Molecülen desselben aus Benzaldehyd und Natriumhydroxyd auch x Na-Ionen aus dem Reactionsgemisch verschwinden, da das Additionsproduct kein Salz, daher auch nicht ionisiert ist. Man wird also den Factor $(1-\alpha)$ gleich $\varkappa a$, mit dem die Concentration des NaOH $(a-x)$ in den Differentialgleichungen multipliciert werden muss, und der nur unter der Voraussetzung der Constanz von C_{Na} in ein und derselben Versuchsreihe beständig ist, durch $\varkappa(a-x)$ zu ersetzen haben.

Die Differentialgleichungen für die Reactionsgeschwindigkeit lauten in diesem Falle, obwohl der Vorgang von der dritten Ordnung ist:

$$\frac{dx}{dt} = 4k\varkappa(a-x)^4 \qquad \ldots 16)$$

und

$$\frac{dx}{dt} = 4k\varkappa[a-x]^2\left[\frac{b}{2}-x\right]^2. \qquad \ldots 17)$$

[1] Berl. Ber., 20, 864.

Digitized by Google

So kommt es, dass die Reaction scheinbar von der vierten Ordnung wird.

In verdünnten Lösungen, wo Bildung und Zerfall des Additionsproductes fast gleichzeitig vor sich gehen, die Na-Ionen also immer wieder regeneriert werden, behält die Beziehung

$$1-\alpha = \varkappa a$$

ihre Giltigkeit, und das Bild des Reactionsverlaufes ist das eines Vorganges dritter Ordnung.

In analoger Weise erklärt sich die gute Constanz der K_2-Werte in den Versuchsreihen VIII und IX. Hier sind infolge des bedeutenden Überschusses an Benzaldehyd, der nahezu ein Viertel Volum des Reactionsgemisches einnimmt, die Bedingungen für eine große Bildungsgeschwindigkeit des Additionsproductes sehr günstig, während gleichzeitig durch Verminderung der Concentration des Wassers der Zerfall desselben in Natriumbenzoat und Benzylalkohol langsamer erfolgt als in den Versuchsreihen I bis VII. Es wird daher die Reactionsgeschwindigkeit umsomehr durch

$$18 \quad \frac{dx}{dt} = k\varkappa b^2(a-x)^2$$

wiedergegeben. Da ferner b^2 in[1] VIII und IX denselben Wert hat, k und $\varkappa$ zwei von der Concentration unabhängige Constante sind, so folgt daraus, dass auch

$$K_2 = k\varkappa b^2$$

in den beiden Versuchsreihen gleich groß sein muss, was, wie ich auf Seite 402 gezeigt habe, auch thatsächlich der Fall ist.[2]

Somit glaube ich die Abweichungen der K_3-Werte von denen einer Reaction dritter Ordnung eindeutig erklärt zu haben.

[1] b ist die Concentration des Benzaldehydes = 2 36 Grammolecüle im Liter.

[2] Zu denselben Schlüssen gelangt man auch, wenn man annimmt, dass nicht NaOH sondern etwa in der Lösung vorhandene Na-Alkoholatmolecüle mit dem Benzaldehyd in Reaction treten, da ja die Concentration des Natriumalkoholats der des Natriumhydroxyds proportionel sein muss.

Digitized by Google

Es erübrigt mir nur noch zum Schlusse die angenehme Pflicht, der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur« in Böhmen für die mir zur Ausführung dieser Untersuchung gewährte Subvention meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Die vorliegende Arbeit ist im chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag begonnen und im zweiten Wiener Universitätslaboratorium abgeschlossen worden.

Digitized by Google

Zur Kenntnis der gefärbten Rosanilinbase und ihrer Färbungen

von

G. v. Georgievics.

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. März 1900.)

Vor einigen Jahren habe ich Mittheilungen[1] über die Entstehung einer gefärbten Base aus Pararosanilin gemacht und dieselbe als die dem Fuchsin in ihrer Constitution analogen Rosanilinammoniumbase bezeichnet. H. Weil[2] trat dieser Interpretation meiner Versuche entgegen und verharrte auch nach einer Entgegnung von meiner Seite[3] bei seiner Anschauung, nach welcher der beim Fällen einer kalten Fuchsinlösung mit Lauge entstehende rothe Niederschlag aus Fuchsin bestehen soll. Erfreulicherweise ist kürzlich von A. Hantzsch und G. Osswald[4] die Existenz der *p*-Rosanilinammoniumbase auf einem ganz anderen Wege neuerlich erwiesen worden, und nehme ich dies zum Anlasse, um einige weitere Erfahrungen, die ich über diese Substanz und ihre Färbungen gemacht habe, mitzutheilen.

Fällt man eine kalte Fuchsinlösung mit einem starken Überschusse von Lauge, so erhält man zunächst einen rothen amorphen Niederschlag, der aber sehr bald krystallinisch wird und quantitativ in die Carbinolbase des Rosanilins übergeht. Schüttelt man diese Fällung mit Äther, so bleibt derselbe farblos

---

[1] Mittheilungen des Technologischen Gewerbemuseums in Wien, Juli 1894; Monatshefte für Chemie, *17*, 4 bis 12.

[2] Berl. Ber., 1896, S. 1541 und 2677.

[3] Ib., 1896, S. 2015.

[4] Ib., 1900, S. 285.

Digitized by Google

und nimmt nur eine geringe Menge der in Äther sehr schwer löslichen Carbinolbase auf. Macht man aber dieselbe Fällung mit einem sehr geringen Überschusse von Lauge, so erhält man einen rothen Niederschlag, der sich erst nach einiger Zeit und nur in geringem Maße in die Carbinolbase verwandelt. Schüttelt man diese Fällung mit Äther, so geht viel mehr Rosanilin als bei dem obigen Versuche, und zwar als Ammoniumbase mit orangegelber Farbe in Lösung. Noch viel größer ist der Unterschied der Löslichkeit dieser zwei Basen in Chloroform; bei einem quantitativ durchgeführten Versuche löste sich von der Ammoniumbase circa zehnmal mehr[1] als von der Carbinolbase, und war auch hier die eine Lösung tief orangegelb gefärbt, die zweite farblos.

Versetzt man eine Parafuchsinlösung von genau bestimmtem Gehalt mit titrierter Natronlauge, so ist erst bei einem verhältnismäßig beträchtlichen Laugenüberschusse eine alkalische Reaction der Flüssigkeit mit Hilfe von Lackmuspapier constatierbar. Dies deutet darauf hin, dass ein Theil der Natronlauge durch die Carbinolbase des Rosanilins gebunden wird, dass also die letztere starken Basen gegenüber sauren Charakter zeigt. Noch deutlicher ergibt sich dies aus folgendem: Bei der Fällung von Parafuchsinlösungen findet immer, auch bei starker Verdünnung, ein Auskrystallisieren der Rosanilincarbinolbase aus dem Filtrate der rothen Fällung statt. Die Carbinolbase, welche in kaltem Wasser fast gar nicht löslich ist, muss daher durch den angewandten Laugenüberschuss in Lösung gebracht worden sein. Nimmt man statt Natronlauge Ammoniak,[2] so ist ein Auskrystallisieren der Carbinolbase ebenso wenig bemerkbar, wie beim Behandeln von schwefelsaurem Rosanilin mit Ätzbaryt. In diesen Fällen ist also infolge der Anwendung eines schwächeren Alkalis als Fällungsmittel keine Carbinolbase in Lösung gegangen; im Niederschlage ist ihr Vorhandensein leicht nachweisbar. Dass aber auch in diesen Fällen die

[1] Das Gelöste wurde in Form des salzsauren Salzes gewogen.

[2] Bei der Fällung von Parafuchsinlösungen mit Ammoniak tritt die Rosanilinammoniumbase nur vorübergehend auf. Eine rothe Fällung entsteht hier erst nach einigem Stehen und bei Anwendung eines Ammoniaküberschusses; sie besteht hauptsächlich aus der Carbinolbase.

Digitized by Google

Bindung der Säure des Fuchsins durch das alkalische Fällungsmittel sehr rasch stattfindet, ist im Hinblicke auf die Arbeiten von Miolati[1] und Tortelli,[2] nach welchen das Chlor im Fuchsin völlig ionisiert ist, wohl zweifellos. Von einem »Aussalzen des Fuchsins«, wie es H. Weil (l. c.) bei der Fällung von Fuchsinlösungen mit Lauge angenommen hatte, kann auch hier nicht die Rede sein. Der von ihm angeführte Versuch,[3] der die Stabilität des Fuchsins gegen Alkali beweisen soll, beruht auf einem Irrthume.

Sowohl die ätherische, wie auch die Chloroformlösung der Rosanilinammoniumbase reagiert auf Lackmus alkalisch. Es muss, um dies gut beobachten zu können, das Reagenspapier in die betreffende Lösung eingelegt werden; verfährt man so, dass man die Lösung auf das Lackmuspapier gießt, so entsteht auf demselben eine Fuchsinfärbung und ist eine alkalische Reaction, offenbar infolge einer rasch eintretenden Isomerisation (s. w. u.) nicht constatierbar.

Leitet man in die orangegelbe ätherische Lösung der Rosanilinammoniumbase Kohlensäure, so fällt allmählich ein rother Niederschlag, der neben Rosanilin Kohlensäure enthält und mithin Rosanilincarbonat ist. Eine vollkommene Entfärbung der ätherischen Lösung tritt aber auch bei längerem Einleiten von Kohlensäure nicht ein. Die (farblose) ätherische Lösung der Carbinolbase des Rosanilins ist durch Kohlensäure nicht fällbar.

Der oben erwähnte, mit einem sehr geringen Überschusse von Lauge erzeugte, rothe Niederschlag löst sich bei raschem Schütteln mit einer genügenden Menge Äther in demselben vollkommen auf.[4] In sehr kurzer Zeit wird er aber ätherunlös-

---

[1] Berl. Ber., *26*, 1788; *28*, 1696.

[2] Ib., *28*, 1702 bis 1707.

[3] Nach H. Weil soll die Rosanilincarbinolbase in Wasser aufgeschlemmt, durch Einleiten von Kohlensäure zunächst als Carbonat in Lösung gebracht und hierauf durch Zusatz von Kochsalz Fuchsin und Natriumcarbonat gebildet werden; das letztere glaubte H. Weil durch Lackmuspapier nachgewiesen zu haben. Es ist mir dies, auch bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches nicht gelungen; die hiebei auftretende, schwach violette Färbung des Papieres wird durch das Fuchsin bewirkt.

[4] Dieser Versuch wird am besten in kleinem Maßstabe in der Eprouvette ausgeführt.

Digitized by Google

lich, während bei Anwendung von Diamantfuchsin noch nach einigen Stunden eine, wenn auch sehr geringe, Löslichkeit der rothen Fällung in Äther — an der Gelbfärbung des letzteren erkennbar — constatiert werden kann. Da dieser Niederschlag, soweit als er in Äther mit gelber Farbe löslich ist, wohl nichts anderes sein kann als die Rosanilinammoniumbase, so wäre damit der Beweis erbracht, dass diese Substanz auch in festem Zustande existenzfähig ist. Diese Ansicht hatte ich schon früher[1] geäußert, ich führe sie aber jetzt mit Hinblick auf die oben citierte Abhandlung von Hantzsch und Osswald, in welcher die Existenz solcher Ammoniumhydrate in festem Zustande bezweifelt wird, nochmals an.

In wässeriger Lösung verändert sich die Rosanilinammoniumbase noch rascher als in festem Zustande, und besteht diese Veränderung darin, dass sie schließlich den Charakter eines Salzes annimmt. Dies findet auch bei völligem Abschluss von Kohlensäure statt, so dass sich nicht etwa kohlensaures Rosanilin gebildet haben kann. Diese eigenthümliche Erscheinung kann am besten in folgender Weise beobachtet werden: Wenn man eine möglichst concentrierte, ätherische Lösung der Rosanilinammoniumbase (welche stark orangegelb gefärbt sein muss) mit Wasser schüttelt, so wird sie rasch fast vollkommen entfärbt, während das Wasser eine fuchsinrothe Farbe annimmt. Schüttelt man diese wässerige Lösung, welche also die freie Rosanilinammoniumbase enthalten sollte, mit frischem Äther, so bleibt derselbe vollkommen farblos. Auch ein Zusatz von Kochsalz zur wässerigen Lösung scheidet wohl rothe Flocken ab, ohne dass beim Schütteln etwas in den Äther gienge. Fügt man aber eine sehr geringe Menge von Natronlauge hinzu, so wird der Äther beim Schütteln sofort intensiv gelb gefärbt!

Ich kann mir diese Erscheinung nur durch die Annahme erklären, dass sich die Rosanilinammoniumbase in wässeriger Lösung rasch zur Carbinolbase isomerisiert und dass sich diese, in dem Maße als sie gebildet wird, mit der Ammoniumbase zu einer salzartigen Verbindung vereinigt. Dieselbe Veränderung erleidet auch die feste Rosanilinammoniumbase; sie verliert sehr

[1] L. c.

Digitized by Google

rasch ihre Ätherlöslichkeit und geht ohne Farbenveränderung und auch bei Ausschluss von Kohlensäure in eine Substanz über, die sich wie ein Salz verhält und welche man, wenn auch nicht leicht und nicht vollkommen, in eine krystallisierte Form bringen kann. Es ist mir aber bis heute nicht gelungen, diese Substanz in vollkommen einheitlichem Zustande zu erhalten, hauptsächlich deshalb, weil bei ihrer Darstellung die gleichzeitige Entstehung der Carbinolbase nicht verhindert werden konnte. Eine weitergehende Veränderung des Rosanilins findet hiebei, wenigstens anfangs, nicht statt, weil man die obige Substanz durch Auflösen in einer Säure und Fällen mit Lauge leicht wieder vollkommen in die Carbinolbase des Rosanilins überführen kann. Wenn auch nicht beweisend, so doch für die oben gemachte Annahme einer Salzbildung zwischen Carbinolbase und Ammoniumbase sprechend, sind einige von mir früher[1] ausgeführte Elementaranalysen, aus welchen sich ergab, dass durch Färbung die Carbinolbase des Rosanilins keine Änderung ihrer elementaren procentischen Zusammensetzung erfährt.

Die allmähliche Rothfärbung der Carbinolbase beim Liegen, ebenso wie die Färbung, die beim Ausgießen einer ätherischen Rosanilinlösung auf Filtrierpapier entsteht, wäre daher durch die Bildung eines »rosanilinsauren Rosanilins« zu erklären.

Diese Annahme hat nichts widersinniges, wenn man bedenkt, dass die Rosanilinammoniumbase jedenfalls eine sehr starke Base ist, und wenn man zugibt, dass die Carbinolbase des Rosanilins starken Basen gegenüber sauren Charakter besitzen kann, wofür einige der oben angeführten Versuche deutlich sprechen.

Ähnliche Verhältnisse scheinen auch bei den Farbbasen anderer Gruppen vorzukommen. In der schon citierten Abhandlung von Hantzsch und Osswald ist bei Untersuchung der Umlagerungen der Basen des Rosanilins, Safranins und Methylenblaus ein auffälliges Sinken der Leitfähigkeiten beobachtet worden. Auch das feste, sogenannte freie Phenosafranin verhält sich abnorm, indem es nach Hantzsch und Osswald

[1] L. c.

Digitized by Google

die Leitfähigkeit eines Salzes zeigt. Sollten diese Erscheinungen nicht auch darauf beruhen, dass sich die echte Ammoniumbase des betreffenden Farbstoffes theilweise zur Pseudobase isomerisiert und mit dieser eine salzartige Verbindung eingeht?

Ob und inwieweit diese neue Auffassung der Rosanilinfärbung auf die Woll- und Seidenfärbungen des Fuchsins übertragen werden kann, soll eine specielle Untersuchung ergeben, welche bereits in Angriff genommen worden ist.

Digitized by Google

Beiträge zur Kenntnis des Oxydationsprocesses

von

G. v. Georgievics und **L. Springer.**

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1900.)

I. Über die Oxydation von Indigo durch Chromsäure bei Gegenwart von Oxalsäure.

Beim Ätzen von Indigoblau auf Baumwollstücken verfährt man in der Praxis meist so, dass man ein Chromat — entweder chromsaures Kali oder chromsaures Natron — aufdruckt und hierauf durch eine Lösung von Schwefelsäure und Oxalsäure zieht. Durch die an den bedruckten Stellen in Freiheit gesetzte Chromsäure findet eine rasche Entfärbung des Indigoblaues durch Oxydation statt. Das Verfahren stammt von Daniel Koechlin (1869) her und ist eine praktische Abänderung der viel älteren Methode von Thompson (1826), bei welcher die zu ätzenden, indigoblau gefärbten Stücke zunächst mit einer Lösung von Kaliumbichromat imprägniert und hierauf mit Oxalsäure bedruckt wurden.

Eigenthümlicherweise verläuft die Oxydation des Indigoblaues durch Chromsäure allein oder mittels Kaliumbichromat und Schwefelsäure sehr langsam; sie erfährt erst durch die Gegenwart von Oxalsäure jene Beschleunigung, welche für die praktische Ausführung im großen erforderlich ist.

Die Rolle, welche die Oxalsäure hiebei spielt, ist bis heute unaufgeklärt. Ein einziger Erklärungsversuch wurde von J. Mullerus und J. Margulies[1] gemacht, welche ohne experimentelle Begründung annehmen, dass durch die Einwirkung

[1] Dr. Lehnes Färberzeitung, Berlin, 1892 93, S. 284.

Digitized by Google

von Oxalsäure auf Chromsäure ein wenig beständiges Chromoxyd (CrO_2) entstehe, welches den Indigo leichter als die Chromsäure selbst zu oxydieren vermag. W. Schaposchnikoff[1] trat dieser Ansicht entgegen, indem er behauptete, dass bei diesem Processe die Chromsäure direct zu Chromoxyd reduciert werde und dass hiebei die Oxalsäure auch durch andere Substanzen, die er aber leider nicht nennt, ersetzt werden könne.

Unsere Versuche zur Aufklärung dieses Processes wurden zunächst mit Indigotin in Form seiner 20procentigen Paste, welche von der Badischen Anilin- und Sodafabrik als »Indigo rein« in den Handel gebracht wird, begonnen. Es wurden circa 5 *g* der Indigopaste mit 500 cm^3 Wasser, 50 cm^3 Salzsäure (1 Theil concentrierte Säure, 2 Theile Wasser) und 25 cm^3 Kaliumbichromatlösung (enthaltend 1·04 *g* $K_2Cr_2O_7$) vermischt, bei Zimmertemperatur unter häufigem Schütteln einige Zeit stehen gelassen und hierauf durch Zurückwägen des unveränderten Indigos jener Antheil desselben, welcher oxydiert worden war, bestimmt. Ein Theil der Versuche wurde unter Zusatz von Oxalsäure durchgeführt.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Dauer des Versuches	Angewandte Indigomenge	Menge der zugesetzten Oxalsäure	Menge des nicht oxydierten Indigo	Menge des oxydierten Indigo	Auf 1 *g* Indigo umgerechnet
3 Tage	0·99 *g*	0 *g*	0·68 *g*	0·31 *g*	0·31 *g*
8 »	0·94	0	0·57	0·37	0·39
10 »	1 12	0	0·69	0·43	0·39
18 »	1·16	0	0.66	0·5	0.43
3 »	1·09	1	0·6	0 5	0·46
8 »	1·12	1	0·56	0·56	0·5
10 »	1·04	1	0·47	0·57	0·55
18 »	0 96	1	0·42	0·54	0·56

[1] Ib., 1894 95, S. 164; siehe auch ib., 1894 95, S. 234.

Digitized by Google

Aus den obigen Versuchen ergibt sich zunächst, dass unter den eingehaltenen Bedingungen die Oxydation des Indigo, sowohl ohne, wie auch bei Gegenwart von Oxalsäure, sehr langsam vonstatten geht. Auch war es nicht möglich, durch eine quantitative Bestimmung der Oxalsäure zu ermitteln, ob diese an dem Oxydationsprocesse theilgenommen hatte. Wir konnten aber constatieren, dass der Verlauf des Processes ein verschiedener ist, je nachdem er bei Gegenwart von Oxalsäure oder ohne diese vor sich geht; insoferne als die Menge des entstehenden Isatins, im Verhältnisse zu der des oxydierten Indigos, durch die Gegenwart von Oxalsäure bedeutend gesteigert wird. Specielle Versuche (mit mehr Indigo, sonst aber wie früher beschrieben) haben ergeben, dass bei Abwesenheit von Oxalsäure circa 47 % (der theoretisch berechneten Menge), bei Gegenwart von 1 *g* Oxalsäure circa 62 % Isatin entstehen, und dass diese Menge bei Anwendung von viel Oxalsäure (10 *g*) den theoretisch berechneten Wert erreicht.

Da man bei Indigotitrationen weniger Oxydationsmittel braucht als zur glatten Bildung von Isatin aus Indigo erforderlich wäre, so deutet das Ergebnis dieser Versuche darauf hin, dass bei Anwesenheit von Oxalsäure die Oxydation von Indigo eine weitergehende ist als ohne diese.

Für die weitere Aufklärung der Wirkungsweise der Oxalsäure schien die Oxydation von Indigo in fester Form wenig geeignet; wir giengen daher zur Titration von sehr verdünnten Lösungen der Indigodisulfosäure über. Hier ist die oxydationsbeschleunigende Wirkung der Oxalsäure geradezu überraschend. Indigolösungen, welche sich nach Zugabe einer Chromsäurelösung erst nach 20 bis 24 Stunden entfärbten, konnten durch Hinzufügen von einigen Zehntelgramm Oxalsäure in wenigen Minuten oxydiert werden.

Von sehr großem Einflusse auf die Raschheit des Oxydationsverlaufes erwies sich ferner die Temperatur; Indigolösungen, die bei Zimmertemperatur durch Chromsäure erst nach mehrstündigem Stehen entfärbt werden, entfärben sich bei Kochtemperatur in 15 bis 20 Minuten. Die Menge der vorhandenen Mineralsäure hat einen untergeordneten Einfluss.

Digitized by Google

Die Versuche wurden meist so ausgeführt, dass wir eine sehr verdünnte Indigolösung mit einer bestimmten Menge von Salzsäure und mit der zur Oxydation nöthigen, empirisch ermittelten Menge einer Lösung von Kaliumbichromat auf einmal versetzten und nun die Zeit bestimmten, nach welcher Gelbfärbung eintrat, respective der grünliche Farbenton der Lösung verschwunden war.

Die Menge der verbrauchten Chromsäure blieb dieselbe, gleichviel ob die Oxydation bei Gegenwart von Oxalsäure oder ohne diese gemacht wurde. Genau ließ sich dies aber nicht bestimmen, weil der Endpunkt der Titration schwer zu fixieren ist. Jedenfalls können hiebei höchstens Spuren von Oxalsäure oxydiert werden, weil die Oxydation von Indigolösungen bei Gegenwart von Oxalsäure so rasch verlauft und die letztere durch Chromsäure in der Kälte sehr langsam oxydiert wird, wie wir uns durch specielle Versuche überzeugen konnten.

Die Oxydation von Indigolösungen durch Chromsäure bei Gegenwart von Oxalsäure gehört daher gewiss nicht in die Kategorie solcher Processe, wie sie von Jorissen[1] studiert worden sind, bei welchen gewissermaßen eine Theilung des Sauerstoffs zwischen zwei Substanzen stattfindet. Es konnte auch die Bildung von superoxydartigen Körpern nicht constatiert werden.

Das Charakteristische der Wirkungsweise der Oxalsäure besteht darin, dass die Oxydationsbeschleunigung, welche sie hervorruft, ihrer Menge proportional ist; ihre Wirkung ist daher eine katalytische.

Nachstehend geben wir die Details einiger Versuche, aus welchen dieser Schluss gezogen worden ist.

20 cm^3 Indigolösung (enthaltend 0·024 g Indigo), 10 cm^3 Salzsäure (enthaltend 0·85 g HCl), 4 cm^3 Kaliumbichromatlösung (enthaltend 0 016 g CrO_3), 100 cm^3 Wasser:

Mit 0·1 g Oxalsäure, Gelbfärbung nach circa $3^m\ 5^s$
» 0·2 g » » » » $1^m\ 30^s$

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *23*, 667. S. a. Bodlaender, Über langsame Verbrennung (Sammlung chemischer Vorträge von Prof. Ahrens, III. Bd., S. 471).

Digitized by Google

mit 0·3 *g* Oxalsäure, Gelbfärbung nach circa 60^s
» 0·4 *g* » » » » 40—45^s
» 0·8 *g* » » » » 25^s.

Bei einer anderen Versuchsreihe mit einer anderen Indigolösung:

Mit 0·1 *g* Oxalsäure, Gelbfärbung nach circa 3—3$^1/_2{}^m$
» 0·05 *g*. » » » » 6$^1/_4$—6$^1/_2{}^m$
» 0·025 *g* » » » » 13 - 14^m

Salzsäure und Schwefelsäure wirken nur sehr wenig beschleunigend, wie aus den folgenden Angaben ersehen werden kann:

Einer der obigen Versuche (ohne Oxalsäure) wurde unter Zusatz von 50 *cm*^{3} concentrierter Salzsäure angesetzt; die Gelbfärbung trat nach 2$^1/_2$ Minuten ein. Mit 25 *cm*^{3} Salzsäure war die Beschleunigung eine weit schwächere; bis zum Eintritte der Gelbfärbung vergiengen über 2 Stunden. Bei Anwendung von Schwefelsäure ist die Wirkung eine ähnliche: Mit 17·5 *cm*^{3} concentrierter Schwefelsäure (annähernd die der früher angewendeten Salzsäuremenge äquivalent) trat die Gelbfärbung der Lösung nach 2$^1/_2$ Minuten, mit der halben Menge nach circa $^1/_2$ Stunde ein.

Die Oxydation von Indigolösungen durch Chromsäure wird auch durch die sich bei derselben bildenden Producte beschleunigt; die Oxydation einer concentrierten Indigolösung verlauft daher viel rascher als die einer verdünnten.

Auch andere organische Substanzen beschleunigen die Oxydation von Indigolösungen durch Chromsäure; geprüft wurden: Citronensäure, Weinsäure, Salicylsäure, Glycerin, Alkohol, Benzoesäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Essigsäure und Ameisensäure.

Die zwei erstgenannten Säuren wirken annähernd gleich stark; ihre beschleunigende Wirkung ist aber mehr wie hundertmal schwächer als die der Oxalsäure. Die anderen Substanzen wirken noch schwächer, und zwar entsprechend der Reihenfolge, in welcher sie angeführt wurden; die zuletzt genannten fünf Säuren bewirken fast gar keine Beschleunigung. Ohne nähere Prüfung ist es natürlich unmöglich zu sagen, ob die Wirkung der genannten Substanzen jener der Oxalsäure analog ist. Bei einigen (z. B. bei Alkohol) ist dies gewiss nicht der Fall, insoferne als bei ihrer Anwendung ein starker Mehrverbrauch an Chromsäure eintritt.

Digitized by Google

Bei gleichzeitiger Anwendung zweier Katalysatoren hat man bekanntlich constatiert, dass eine größere Reactionsbeschleunigung eintritt, als ihrer Summenwirkung entsprechen würde. Um zu sehen, ob dies auch in unserem Falle zutrifft, haben wir Indigolösungen bei Gegenwart von Oxalsäure und Weinsäure, die von allen untersuchten Substanzen der Oxalsäure in ihrer Wirkung noch am nächsten kommt, mit Chromsäure oxydiert. Der Verlauf der Oxydation war sehr eigenthümlich. Es wurden zwei Indigolösungen gleichzeitig mit derselben Menge Chromsäure versetzt; beide enthielten genau dieselbe Menge Indigo, Schwefelsäure, Oxalsäure und Wasser, die eine außerdem noch Weinsäure. Die Menge der letzteren war so gewählt, dass sie, für sich allein angewendet, nur wenig beschleunigend wirkte (sie bewirkte die Oxydation in $1^1/_2$ Stunden). Oxalsäure wurde so viel genommen, dass die Gelbfärbung der Indigolösung durch Chromsäure nach circa 10 Minuten eintrat. Man konnte also erwarten, dass die geringe beschleunigende Wirkung der Weinsäure bei gleichzeitiger Anwendung von Oxalsäure gar nicht zur Geltung kommen werde. Und doch fand im Anfange, so lange die Lösung noch blau gefärbt war, eine geringe, durch Weinsäure bewirkte Beschleunigung der Oxydation statt, wie durch Vergleich mit jener Indigolösung, die nur Oxalsäure und keine Weinsäure enthielt, leicht zu constatieren war. Der Unterschied in der Färbung der beiden Lösungen wurde aber immer geringer, dann gleich, und schließlich war die Lösung, welche nur Oxalsäure als Katalysator enthielt, früher gelb gefärbt als jene, welcher auch noch Weinsäure zugegeben worden war. Die Versuche wurden mehrmals mit kleinen Abänderungen in den Gewichtsmengen wiederholt; immer aber konnte constatiert werden, dass Weinsäure auf die Oxydationsbeschleunigung der Oxalsäure hemmend wirkt. Ganz analog der Weinsäure verhält sich diesbezüglich auch die Citronensäure. Im folgenden seien noch einige Details dieser Versuche angeführt.

Die angewandten Lösungen enthielten je 10 *cm*³ Indigolösung (enthaltend 0·006 *g* Indigo), 10 *cm*³ Schwefelsäure (1 : 1), 12 *cm*³ Kaliumbichromatlösung (enthaltend 0·0046 *g* $K_2Cr_2O_7$) und 100 *cm*³ Wasser. Lösung 1 enthielt außerdem 0·012 *g* Oxalsäure, Lösung 2 enthielt 1 *g* Weinsäure. Bei der Lösung 2 verlief die Oxydation — so lange die Lösung noch blaugefärbt war — rascher

Digitized by Google

als bei Lösung 1. Gelbfärbung trat bei Lösung 2 in $^1/_2$ Stunde, bei Lösung 1 in circa 10 bis 12 Minuten ein. Combiniert man die zwei Versuche, wendet man also Oxalsäure und Weinsäure zugleich in den früher angegebenen Mengen an, so findet anfänglich eine durch Weinsäure bewirkte Beschleunigung statt. Nimmt man aber mehr Oxalsäure, über 0·1 *g*, dann ist eine durch Weinsäure bewirkte Beschleunigung nicht mehr bemerkbar, dagegen findet auch hier eine deutliche Verzögerung der Reaction statt.

Als Beispiel für die Wirkung der Citronensäure mögen folgende Versuche angeführt werden: Die Lösungen enthielten Indigo, Schwefelsäure und Wasser in den oben angegebenen Mengen, Lösung 1 überdies 0·07 *g* Oxalsäure, Lösung 2 0·07 *g* Oxalsäure + 1·5 *g* Citronensäure. Nach 1 bis 2 Minuten war Lösung 1 noch blau, Lösung 2 aber schon grün gefärbt; schließlich trat doch die Gelbfärbung bei Lösung 1 früher ein.

II. Über die Oxydation von Oxalsäure durch Kaliumpermanganat.

Bei diesem so überaus häufig behufs Titerstellung von Chamäleonlösungen durchgeführten Processe begegnet man einer recht auffälligen Erscheinung, die unseres Wissens noch keine Erklärung gefunden hat. Es werden die ersten Tropfen einer Chamäleonlösung, welche man in eine mit Schwefelsäure versetzte Oxalsäurelösung einfließen lässt, auffallend langsam entfärbt. Hat dies aber einmal stattgefunden, dann erfolgt eine rasche Oxydation, respective eine sofortige Entfärbung des weiter zugesetzten Kaliumpermanganats.

Dies kann nur so gedeutet werden, dass Oxalsäure durch Kaliumpermanganat nur langsam oxydiert wird; die in ihrem weiteren Verlaufe so rasche Oxydation muss durch irgend etwas bewirkt werden, das zu Beginn derselben nicht vorhanden war. Der Gedanke lag nahe, diese Oxydationsbeschleunigung dem durch die Zersetzung des Kaliumpermanganats gebildeten Mangansulfat zuzuschreiben! In der That wirkt eine Oxalsäurelösung, der man eine Spur Mangansulfat zugesetzt hat, sofort entfärbend auf Kaliumpermanganatlösungen ein.

Die oxydationsbeschleunigende Wirkung von Mangansalzen ist bekannt und auch bei der Oxydation von Oxalsäure durch freien Sauerstoff constatiert worden;[1] in unserem

[1] Villiers, Comptes-rendus, *124*, 1349. Jorissen, Maandblad vor Natuurwetenschapen, 1898, Nr. 7. Chem. Centralblatt, 1898, II. Bd.. S. 1084; 1899, II. Bd., S. 139.

Digitized by Google

Falle ist aber ihre Wirkungsweise wohl eine ganz andere. Kaliumpermanganat und Manganosalze wirken bekanntlich aufeinander unter Bildung von Mangansuperoxyd ein. Das muss wohl auch bei der Titration von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat stattfinden, und hat man sich daher den Verlauf dieses Processes folgendermaßen vorzustellen: Zunächst wird ein Theil des Kaliumpermanganates durch die Oxalsäure reduciert; ist dies einmal geschehen, dann wirkt das Kaliumpermanganat nicht mehr auf die Oxalsäure, sondern auf das entstandene und sich immer von neuem bildende Mangansulfat unter Bildung von Mangansuperoxyd ein, welches sofort durch die Oxalsäure zu Manganoxydul, respective Mangansulfat reduciert wird. Das eigentlich oxydierende Agens ist hier also das Mangansuperoxyd und nicht das Kaliumpermanganat.

Damit ist aber der Mechanismus dieser Reaction noch lange nicht vollkommen aufgeklärt, denn es entsteht nunmehr die Frage, wie denn die Oxydation der Oxalsäure durch Mangansuperoxyd stattfindet? Dass dies nicht nach dem einfachen Reactionsschema:

$$C_2H_2O_4 + MnO_2 = 2CO_2 + H_2O + MnO$$

erfolgen kann, beweist das Auftreten eines superoxydartigen Körpers in der Lösung, dessen Bildung in jedem Stadium dieses Processes (nur nicht am Ende desselben) durch zwei Reactionen: durch die Abscheidung von Jod aus Jodkalium und die Gelbfärbung von Titanlösungen leicht nachzuweisen ist.

Wir haben die Reaction nach allen Richtungen hin variiert, in der Hoffnung, die Bedingungen zu finden, unter welchen dieses Superoxyd in größerer Menge, welche seine Isolierung gestatten würde, entsteht. Leider ohne Erfolg. In den günstigsten Fällen betrug seine Menge[1] einige Milligramm in 500 cm^3 der Lösung. Die günstigsten Bedingungen für sein Entstehen sind folgende: Anwendung von sehr verdünnten Oxalsäurelösungen, wenig Schwefelsäure, Zusatz von Mangansulfat und eine Temperatur von circa 50° C.

---

[1] Durch Bestimmung des aus Jodkalium abgeschiedenen Jods und Umrechnung auf Wasserstoffsuperoxyd ermittelt.

Digitized by Google

Die naheliegende Vermuthung, dass dieses Superoxyd Wasserstoffsuperoxyd sei, halten wir für unberechtigt, und zwar aus folgenden Gründen: Wasserstoffsuperoxyd wird durch Kaliumpermanganat unter Bildung von molecularem Sauerstoff, der auf Oxalsäure unter den eingehaltenen Bedingungen nicht oxydierend wirken kann, zersetzt. Da sich nun nach jedem Zusatze von Kaliumpermanganat immer wieder eine geringe Menge von Superoxyd in der Lösung nachweisen lässt, so müsste dies schließlich einen merklichen Mehrverbrauch an Oxydationsmittel bedingen; die Titration von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat könnte keine so genauen Resultate ergeben, wie dies bekanntlich der Fall ist. Gegen die Annahme der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd scheint uns auch die Thatsache zu sprechen, dass bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Mangansulfat oder von Schwefelsäure auf Mangansuperoxyd und auch bei der Titration von Eisenoxydulsalzlösungen mit Kaliumpermanganat nicht einmal Spuren von Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden.

Unsere Versuche zur Darstellung eines organischen Superoxydes aus Oxalsäure waren bisher erfolglos und werden noch fortgesetzt.

Digitized by Google

Über Derivate des 2-Methyl-1,3,4,5-Phentetrols

von

Karl Konya.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

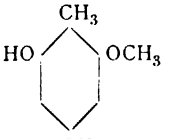
(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1900.)

Mit Rücksicht auf die bei der Nitrosierung der Äther des Phloroglucins gemachten Erfahrungen war es von Interesse, auch die Äther des Methylphloroglucins der analogen Reaction zu unterwerfen.

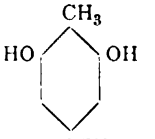
In vorliegender Arbeit soll nun über die Resultate berichtet werden, die bei der Nitrosierung des Methylphloroglucinmonomethyläthers erhalten wurden.

Die Stellung der Methoxylgruppe in diesem Äther, die bisher nicht bestimmt war, konnte durch die Untersuchung des bei der Nitrosierung entstehenden Körpers festgestellt werden.

Falls dem Äther die Formel I zukommt, so muss er auf Grund der Ergebnisse der Arbeiten von Kostanecki[1] ein Diisonitrosoderivat III geben; eine Verbindung von der Formel II kann hingegen nur ein Mononitrosoderivat IV liefern.



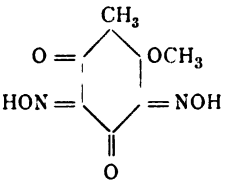
I



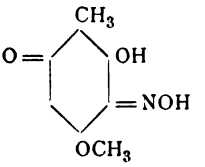
II

[1] Berichte, *22*, 3133.

Digitized by Google

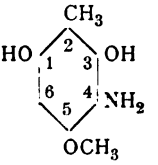


III



IV

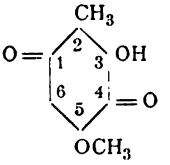
Da nun bei der Nitrosierung lediglich ein einmal nitrosierter Körper erhalten wurde, der nach seinem ganzen Verhalten, sowie infolge der Analogie mit den zahlreichen, bereits dargestellten Nitrosophenolen als Chinonoxim zu betrachten ist, so kommt dem Monomethyläther des Methylphloroglucins offenbar die Formel II zu. Die Isonitrosoverbindung, die als 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim zu bezeichnen ist, gab bei der Reduction das Chlorhydrat des



2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols.

Aus demselben konnte ein Tetraacetylderivat erhalten werden.

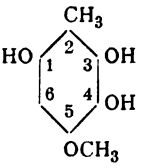
Da das Amidophenol die Amidogruppe in der Parastellung zu einem Hydroxylrest enthält, so liefert es bei der Oxydation ein Chinon, und zwar entsteht hiebei das bisher unbekannte



2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-*p*-Chinon.

Dieses konnte durch Reduction in das bisher ebenfalls nicht dargestellte

Digitized by Google



2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-Hydrochinon

übergeführt werden. In dieser Verbindung wurde das Vorhandensein von drei Hydroxylresten durch die Gewinnung eines Triacetylderivates nachgewiesen.

Das Methylphloroglucin, welches für die eben skizzierten Versuche verwendet wurde, war nach der Methode von Weidel[1] dargestellt und esterificiert. Bei dieser letztgenannten Reaction entstehen bekanntlich zwei Äther. Als Hauptproduct bildet sich der Monomethyläther neben einer geringen Menge des Dimethyläthers. Die Trennung dieser beiden gelingt leicht durch Umkrystallisieren aus Xylol. Der Monomethyläther ist nämlich in Xylol viel schwerer löslich, scheidet sich folglich beim Erkalten aus, während in den Mutterlaugen der Dimethyläther nebst einer geringen Menge des Monomethyläthers zurückbleibt.

Nitrosomethylphloroglucinmonomethyläther.

Je 10 *g* des Monomethyläthers werden in 60 *cm*³ Alkohol gelöst, mit 15 *g* Essigsäure versetzt und auf —5° abgekühlt. Hierauf werden 8 *g* Kaliumnitrit, die in 15 *cm*³ Wasser gelöst waren, allmählich hinzugefügt, wobei die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 0° steigen darf. Die Lösung wird hierauf bei der niederen Temperatur noch etwa 3 bis 4 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hat sich das Reactionsproduct in Form kleiner, dunkelgefärbter, blätteriger Kryställchen abgeschieden. Um die Abscheidung derselben möglichst vollständig zu gestalten, lässt man die Reactionsmasse noch 10 bis 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wobei die Vorsicht

---

[1] Monatshefte, *19*, 223.

Digitized by Google

zu beobachten ist, dass, falls beim Herausnehmen aus der Kältemischung eine Gasentwicklung sich zeigen sollte, das Ganze neuerlich gekühlt werden muss. Nach Ablauf dieser Zeit werden die ausgeschiedenen Kryställchen abgesaugt und mit eiskaltem Wasser gewaschen, bis das ablaufende keine sauere Reaction mehr zeigt. Aus diesen Waschwässern kann durch Fällen mit einer großen Quantität Wasser noch eine kleine Menge des Reactionsproductes abgeschieden werden. Die Ausbeute ist als günstige, nahezu quantitative zu bezeichnen.

Das im Vacuum getrocknete Nitrosoproduct wird aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise blätterige Krystalle von violetter Farbe, die sich fettig angreifen, schwach metallischen Glanz besitzen und beim Erwärmen explosionsartig verpuffen.

Da die soeben beschriebene Substanz, auf die Temperatur von 194° C. (uncorr.) erwärmt, Zersetzung erleidet, konnte ihr Schmelzpunkt nicht ermittelt werden.

Die Analysen der im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die der Formel

$$C_6H.CH_3OCH_3(OH)_2NO$$

entsprechen.

I. 0·1779 *g* Substanz gaben 0·3446 *g* Kohlensäure und 0·075 *g* Wasser.

II. 0·2436 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3131 *g* Jodsilber.

III. 0·1983 *g* Substanz gaben bei 12° C. und 747·8 *mm* Druck 13 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H.CH_3OCH_3(OH)_2NO$
	I.	II.	III.	
C.....	52·78	—	—	52·45
H.....	4·65	—	—	4·91
OCH_3	—	16·95	—	16·94
N.....	—	—	7·65	7·64

Die Reduction des Nitrosokörpers liefert das Chlorhydrat des

Digitized by Google

2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols.

Zu einer Suspension des Nitrosoproductes in wässerigem Alkohol (zweckmäßig werden nicht mehr als 10 *g* für einen Versuch verwendet) fügt man portionenweise die berechnete Menge einer salzsäurehältigen Zinnchlorürlösung unter stetem Erwärmen hinzu. Hiebei tritt allmählich Lösung des Nitrosoproductes ein und die ursprünglich dunkelrothe Farbe der Flüssigkeit geht in dunkelgrün über. Bei weiterem Zusatz des Reductionsmittels wird die Färbung heller, bis endlich auch bei längerem Erwärmen dieselbe unverändert bleibt. Nach vollendeter Reduction wird mit der doppelten Quantität Wasser verdünnt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas das Zinndoppelsalz zerlegt. Nach dem Abfiltrieren vom Schwefelzinn erhält man eine farblose Flüssigkeit, die wegen ihrer Luftempfindlichkeit im Vacuum unter Durchleiten von Kohlensäure abdestilliert wird. Hiebei bleibt als Rückstand das Chlorhydrat des 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols.

Dasselbe wird behufs Reinigung in wenig Wasser gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen concentrierter Salzsäure im Vacuum abgedunstet. Nach einiger Zeit scheiden sich strahlenförmig gruppierte, weiße, feine Nadeln ab. Dieselben werden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus mäßig concentrierter Salzsäure kann die Verbindung analysenrein erhalten werden. Die vereinten Mutterlaugen geben beim weiteren Einengen noch eine kleine Menge des Chlorhydrates, die als minder rein mit Vortheil zur Darstellung des noch zu besprechenden Acetylproductes verwendet wurde.

Die Ausbeute nach der Reinigung des Amidophenols ist als günstig zu bezeichnen. Das Chlorhydrat ist sowohl in kaltem, als auch in heißem Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich. Es wird von Salzsäure, Äther, Essigäther und Benzol nicht gelöst.

Zum Zwecke der Analyse wurde die Verbindung über Schwefelsäure und Kalk im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebracht.

Digitized by Google

Die Analysen und die Methoxylbestimmung ergaben Werte, welche mit der Formel $C_6H.CH_3(OH)_2(OCH_3)NH_2.HCl$ in guter Übereinstimmung stehen.

I. 0·2140 *g* Substanz gaben 0·3694 *g* Kohlensäure und 0·1183 *g* Wasser.
II. 0·2025 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2319 *g* Jodsilber.
III. 0·3151 *g* Substanz gaben 0·2190 *g* Chlorsilber.
IV. 0·2418 *g* Substanz gaben bei 19° C. und 753·5 *mm* Druck 14·8 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H.CH_3(OH)_2(OCH_3)NH_2.HCl$
	I	II	III	IV	
C	47·05	—	—	—	46·71
H	6·12	—	—	—	5·83
OCH_3	—	15·06	—	—	15·08
Cl	—	—	17·16	—	17·22
N	—	—	—	6·97	6·81

Zur weiteren Charakterisierung wurde der Körper in das Acetylderivat übergeführt. Zu diesem Zwecke wird das Chlorhydrat mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid am Wasserbade 4—5 Stunden erwärmt. Nach dieser Zeit hat sich die gesammte Substanz aufgelöst. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Essigsäureanhydrides im Vacuum verbleibt eine dickflüssige Masse, die in siedendem Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten scheidet sich nun eine krystallinische Verbindung ab. Dieselbe kann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt werden. Die so erhaltenen schneeweißen Kryställchen, die den constanten Schmelzpunkt von 178° C. (uncorr.) zeigen, sind in heißem Benzol, Alkohol und Essigäther leicht löslich, unlöslich hingegen in Wasser und Äther.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

I. 0·2496 *g* Substanz gaben 0·5224 *g* Kohlensäure und 0·1327 *g* Wasser.
II. 0·2064 *g* Substanz gaben bei 20° C. und 739 *mm* Druck 7·8 cm^3 Stickstoff.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_8H_8O_3N.(C_2H_3O)_3$	$C_8H_7O_3N.(C_2H_3O)_4$
C	57·05	—	56·94	56·94
H	5·88	—	5·76	5·63
N	—	4·19	4·74	4·15

Die analytischen Daten ermöglichen, wie obige Zusammenstellung zeigt, keine genaue Entscheidung zwischen den Formeln eines Tri- oder Tetraacetylderivates. Um die Wahl zwischen diesen beiden Möglichkeiten treffen zu können, wurden mit der Substanz auch Acetylbestimmungen nach der Methode Wenzel[1] vorgenommen. Die hiebei erhaltenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit der Formel

$$C_6HCH_3(OCH_3)(O.COCH_3)_2N(COCH_3)_2.$$

Sie zeigen also, dass sich bei der Acetylierung ein Tetraacetylderivat des 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols gebildet hat.

I. 0·2975 *g* Substanz gaben Essigsäure, welche 35·5 cm^3 $^1/_{10}$-n. Kalilauge neutralisiert, entsprechend 0·1530 *g* Acetyl.
II. 0·3182 *g* Substanz gaben Essigsäure, welche 37·8 cm^3 $^1/_{10}$-n. Kalilauge neutralisiert, entsprechend 0·1630 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_8H_8O_3N.(C_2H_3O)_3$	$C_8H_7O_3N.(C_2H_3O)_4$
$COCH_3$	51·34	51·08	43·72	51·03

Oxydation des Chlorhydrates.

Zu dem in heißem Wasser gelösten Chlorhydrate lässt man aus einer Burette die berechnete Menge Eisenchloridlösung allmählich hinzufliessen. Hiebei färbt sich nach kurzer Zeit die Flüssigkeit dunkelbraun und scheidet das Oxydationsproduct in Form von gelblichbraun gefärbten, glänzenden Krystall-

[1] Monatshefte, *18*, 659.

Digitized by Google

blättchen ab, die sich zu Boden setzen. Das Ende der Reaction lässt sich deutlich beobachten, da auf Zusatz eines weiteren Tropfens die obenstehende klare Flüssigkeit sich nicht mehr verfärbt. Die Reactionsmasse wird hierauf einige Zeit durch kaltes Wasser gekühlt und von den abgeschiedenen Krystallen abgesaugt. Dieselben werden mit kaltem Wasser solange gewaschen, bis das ablaufende keine Eisenreaction mehr zeigt. Dem Waschwasser kann die geringe Menge des in demselben noch enthaltenen Chinons durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden.

Das so erhaltene Product, mit der Hauptmenge vereint, im Vacuum gut getrocknet, wird aus trockenem Chloroform und hierauf aus trockenem Essigäther zur Reinigung wiederholt umkrystallisiert. Auf diese Weise erhält man die Verbindung in Form von blätterigen, glasglänzenden Kryställchen, die, wie schon erwähnt, eine gelblichbraune Farbe zeigen. Das Chinon ist im Gegensatze zum Amidophenol, aus welchem es durch Oxydation erhalten wurde, sehr beständig und gar nicht luftempfindlich. Es ist leicht löslich in Chloroform und heißem Essigäther und wird auch von Alkohol leicht, von Benzol, Äther und siedendem Wasser hingegen nur sehr schwer aufgenommen.

Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 186° C. (uncorr.), doch beginnt dieselbe schon über 160° zu sublimieren.

Die im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachte Substanz gab bei der Analyse Werte, die mit der Formel

$$C_6HCH_3.OCH_3.O_2.OH$$

in guter Übereinstimmung stehen.

Die Ausbeute ist auch hier als eine sehr günstige zu bezeichnen.

0·1893 *g* Substanz gaben 0·3964 *g* Kohlensäure und 0·0824 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6HCH_3.OCH_3.O_2.OH$
C.....	57·05	57·14
H.....	4·85	4·76

Digitized by Google

Die Reduction dieses Chinons führt zum

2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-Hydrochinon.

Das Chinon wird in wenig Wasser suspendiert, mäßig erwärmt und mit der berechneten Menge einer titrierten Zinnchlorürlösung versetzt. Es bildet sich hiebei eine lichtgelbe Flüssigkeit, aus der nach dem Verdünnen mit Wasser das Zinn mit Schwefelwasserstoffgas ausgefällt wird.

Hiebei muss Sorge getragen werden, dass auch nach dem Abfiltrieren die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt bleibt, um dadurch die Oxydation zu vermeiden. Trotz dieser Vorsicht ist es nöthig, die wässerige Lösung dieses Hydrochinons, die sehr luftempfindlich ist, möglichst rasch unter Durchleiten von Kohlensäure im Vacuum abzudestillieren. Sobald sich beim Concentrieren der Lösung das Hydrochinon in fester Form am Boden des Destillierkolbens abscheidet, wird die Destillation unterbrochen und von den Laugen durch Absaugen getrennt. Da das feuchte Reductionsproduct noch luftempfindlich ist, so muss es sofort im Vacuum getrocknet werden.

Aus den Laugen kann eine weitere Menge dieser Verbindung erhalten werden. Diese minder reine Substanz wurde mit Vortheil zur Darstellung des Acetylderivates verwendet. Bei Einhaltung aller angegebenen Vorsichtsmaßregeln erhält man ein weißes Rohproduct, dessen weitere Reinigung mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden ist. Die allgemeine Reinigungsmethode der Hydrochinone mittelst schwefeliger Säure erwies sich in diesem Falle als nicht anwendbar. Es gelingt aber, das Hydrochinon völlig rein zu erhalten, wenn man dasselbe in einer geringen Menge Äthers löst und die ätherische Lösung in eine Krystallisierschale gießt, in der sich Ligroin befindet. Bei Anwendung einer genügenden Menge von Ligroin scheiden sich nach kurzer Zeit die unreinen Partien des Hydrochinons ab. Aus der von denselben abgegossenen klaren Lösung krystallisiert jetzt, allerdings nach etwas längerer Zeit, ein reines Product aus. Nachdem das Hydrochinon auf diese Weise öfters fractioniert krystallisiert wurde, bildet es feine, weiße, durchsichtige Krystallnädelchen, die mitunter sternförmig angeordnet sind. Das so völlig rein erhaltene Hydrochinon wird an

Digitized by Google

feuchter Luft infolge Oxydation sehr rasch gebräunt, ist jedoch in gänzlich trockenem Zustande und in geschlossenen Gefäßen gut haltbar.

Es ist leicht löslich in Wasser und Essigäther, löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroin.

Bei der Schmelzpunktbestimmung wurde beobachtet, dass die Substanz schon bei 134° C. (uncorr.) eine rasche Oxydation erleidet. Infolgedessen wurde der Schmelzpunktapparat bis auf 130° C. vorgewärmt und die Verbindung erst bei dieser Temperatur eingeführt. Sobald jedoch die Temperatur von 134° erreicht wurde, trat auch in diesem Falle rasche Oxydation ein, so dass auf die Bestimmung des Schmelzpunktes verzichtet werden musste.

Die im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachte Substanz gab Werte, die der Formel $C_6HCH_3(OCH_3)(OH)_3$ entsprachen.

0·1860 *g* Substanz gaben 0·3856 *g* Kohlensäure und 0·0927 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6HCH_3(OCH_3)(OH)_3$
C.....	56·53	56·47
H.....	5·54	5·88

Zur Charakterisierung dieses Phentetrolmonomethyläthers wurde derselbe in das Triacetylderivat übergeführt. Die Verbindung wird mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und bei Wasserbadtemperatur 4 bis 5 Stunden erhitzt. Nachdem vollständige Lösung eingetreten war, wurde das überschüssige Anhydrid im Kohlensäurestrome im Vacuum abdestilliert, wobei eine braune, dickflüssige Masse zurückbleibt. Diese wird aus Essigäther bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert. Man erhält so schöne, weiße, längliche Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 174° C. (uncorr.) zeigen und im Gegensatze zum Phentetrolmethyläther völlig luftbeständig sind.

Um zu ermitteln, wieviel Acetylgruppen in dem eben beschriebenen Körper enthalten sind, wurde eine Acetylbestimmung nach der Methode Wenzel vorgenommen.

Digitized by Google

0·2075 *g* Substanz gaben Essigsäure, die 20·9 cm^3 $^1/_{10}$-n. Kalilauge neutralisieren, entsprechend 0·0899 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6HCH_3(OCH_3)(O.COCH_3)_3$
CH_3CO ...	43·31	43·58

Es ergibt sich also, dass dieser Körper das Triacetylproduct des 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxyhydrochinons ist.

Diese Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung meines früh verstorbenen Lehrers weil. Prof. Weidel ausgeführt, dem ich für die liebenswürdige Unterstützung stets dankbar sein werde.

Digitized by Google

Studien über die Alkyläther der Phloroglucine

von

J. Herzig.

I. Abhandlung:

Zur Kenntnis der Monoalkyläther des Phloroglucins

von

F. Aigner.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1900.)

Alle bisher untersuchten symmetrischen salzsauren Triamidoderivate des Benzols und seiner Homologen haben durch Kochen mit Wasser sehr leicht und glatt Körper geliefert, die durch Austausch der drei Amidogruppen gegen Hydroxylreste entstanden sind.

Auf diesem Wege wurden ja in der letzten Zeit viele Homologe des Phloroglucins dargestellt.[1]

In derselben Weise gelang es Kohner,[2] durch Reduction des Pikrinsäuremethyläthers zum salzsauren Triamidoanisol und durch Hydrolyse des letzteren zu dem Methyläther des Phentetrols von der Stellung 1, 2, 3, 5 zu gelangen. Dieser Äther erwies sich, wie aus den Arbeiten von de Laire und Tiemann[3] vorausgesehen werden konnte, als identisch mit dem von besagten Autoren als Spaltungsproduct des Irigenins erhaltenen Iretol.

---

[1] Flesch, M. *18*, 755.
Weidel, M. *19*, 223.
Weidel und Wenzel, M. *19*, 236, 249.
Weisweiller, M. *21*, 39.

[2] M. *20*, 926.

[3] Berl. Ber., *26*, 2015.

Digitized by Google

Bei dieser Gelegenheit hat es sich gezeigt, dass die Reduction des Nitrokörpers zum Amidoderivat ganz leicht so geleitet werden kann, dass dabei eine Entmethylierung nicht stattfindet.

Betrachtet man die bereits angeführten Thatsachen etwas genauer, so könnte man daraus schließen, dass für die leichte Hydrolysierbarkeit einer Amidoverbindung die Anwesenheit dreier Amidogruppen in symmetrischer Stellung absolut nothwendig wäre.

Anderseits gelang es aber Pollak[1] durch Hydrolyse des symmetrischen Diamidophenols Phloroglucin darzustellen.

Für die leichte Hydrolisierbarkeit sind also durchaus nicht drei symmetrische Amidogruppen erforderlich, sondern dieselbe kann auch bei einem Diamidooxyderivat statthaben, wenn nur die Bedingung erfüllt wird, dass die drei substituierenden Gruppen die Stellung 1, 3, 5 innehaben.

Combiniert man nun die von Kohner einerseits und Pollak anderseits gemachten Beobachtungen, so muss es wahrscheinlich erscheinen, dass man von den Alkyläthern des symmetrischen Diamidophenols durch Hydrolyse zu den Monoalkyläthern des Phloroglucins gelangen wird können.

Von diesen Gesichtspunkten aus habe ich es unternommen, die Reduction des symmetrischen Dinitroanisols und Dinitrophenetols, sowie die Hydrolyse der dabei entstehenden Amidokörper zu untersuchen, um so zu den Monoalkyläthern des Phloroglucins zu gelangen.

Die Darstellung dieser Alkyläther erschien schon deshalb sehr angezeigt, weil bisher aus dem Phloroglucin direct die Monoäther nur als Nebenproduct bei der Darstellung der Dialkyläther erhalten wurden.[2]

Die Monoäther entstehen bei dieser Gelegenheit nur in sehr geringer Menge, und abgesehen davon ist die Reinigung und Trennung derselben von den gleichzeitig entstandenen Dialkyläthern so compliciert, dass die Ausbeute dadurch nur noch verringert wird.

---

[1] M. *14*, 414.

[2] Pollak, M. *18*, 736; Weidel und Pollak, M. *18*, 357; M. *21*, 22.

Digitized by Google

Auf dem von mir eingeschlagenen Wege hingegen entstehen die Monoäther des Phloroglucins ganz glatt und rein, so dass jede weitere Trennung von Nebenproducten entfallen kann.

Phloroglucinmonomethyläther.

Im folgenden möchte ich vorerst über die Darstellung und Hydrolyse des Dinitroanisols berichten und daran die Beobachtungen anschließen, welche ich an dem auf diesem Wege erhaltenen Monomethyläther des Phloroglucins gemacht habe.

Als Ausgangsmaterial diente mir das käufliche symmetrische Trinitrobenzol, welches nach der so überaus einfachen Methode von Lobry de Bruyn[1] in das Dinitroanisol übergeführt wurde. Nach der Reinigung dieses Productes durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurde dasselbe der Reduction unterworfen.

Dabei sind nun gewisse Vorsichtsmaßregeln anzuwenden, da das Reductionsproduct ziemlich empfindlich ist und die Reaction sehr leicht einen stürmischen Verlauf nimmt.

Ich möchte daher einiges über die Art der Reduction an dieser Stelle mittheilen.

25 *g* Dinitroanisol werden fein gepulvert mit 150 *g* 33procentiger Salzsäure in einem Kolben vereinigt und dann unter Schütteln allmählich 100 *g* Zinn eingetragen, wobei man darauf achten muss, dass die Temperatur nicht über 50° C. steige, da sonst die Reaction sehr heftig vor sich geht und die Ausbeute bedeutend verschlechtert wird. Es ist daher angezeigt, den Kolben stets in Wasser zu kühlen und erst, wenn alles Zinn eingetragen und bis auf geringe Reste aufgebraucht ist, etwa eine halbe Stunde lang auf 50 bis 60° C. zu erwärmen. Hierauf wird der ganze Kolbeninhalt, welcher nunmehr das Zinndoppelsalz des salzsauren Diamidoanisols enthält, im Vacuum abdestilliert, um den Überschuss an Salzsäure zu entfernen. Die trockene Masse wird sodann in 2 *l* destilliertem Wasser gelöst und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Vom Schwefelzinn wird abfiltriert, der Niederschlag gut gewaschen und dann die ganze Flüssigkeitsmenge im Vacuum unter Durchleiten von

[1] Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, *9*. 208.

Digitized by Google

Kohlensäure zur Trockene abdestilliert. Es hinterbleibt nun im Kolben das salzsaure Diamidoanisol als weiße, krystallinische Masse, die sich an der Luft rasch röthlich färbt. Auf der Thonplatte abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bleibt das Product fast rein weiß und kann ohneweiteres zu Analysen verwendet werden. Es zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern verfärbt und zersetzt sich bei etwa 220° C.

Die Analysen dieser Verbindung ergaben Resultate, wonach die Reduction ohne jede secundäre Reaction vor sich gieng, so dass die Verbindung thatsächlich als salzsaures Diamidoanisol angesprochen werden kann.

I. 0·2068 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·2215 *g* Jodsilber.

II. 0·2130 *g* Substanz lieferten 25 cm^3 feuchten Stickstoff bei 16·5° C. und 748·1 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)(NH_2HCl)_2$
	I.	II.	
OCH_3	14·13	—	14·69
N.....	—	13·42	13·27

Entsprechend den besonderen Umständen, welche in diesem Falle vorlagen, musste die Methode der Hydrolyse etwas abgeändert werden.

Es ist fürs erste absolut nothwendig, mit ausgekochtem, und unter Einleiten von Kohlensäure wieder erkalten gelassenem Wasser zu arbeiten. Außerdem muss man in einer viel verdünnteren Lösung hydrolysieren, als es bis jetzt der Fall war. Die Mengenverhältnisse waren derart, dass auf 10 *g* salzsaures Salz 4 bis 5 *l* des ausgekochten Wassers kamen. Die Lösung wurde im Kolben unter Einleiten von Kohlensäure 8 bis 10 Stunden am Rückfluss gekocht. Sie färbt sich sehr schwach röthlich, ohne aber während der Hydrolyse wesentlich nachzudunkeln.

Beachtet man diese Vorsichtsmaßregeln nicht, so färbt sich die Lösung sofort dunkel, wird schließlich ganz braun, und die Ausbeute ist bedeutend schlechter.

Digitized by Google

Nach der Hydrolyse wurde die gesammte Flüssigkeit im partiellen Vacuum unter Durchleiten von Kohlensäure bis auf 1 *l* eingeengt und nach dem Erkalten drei- bis viermal mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Extract hinterlässt nach dem Verdunsten des Äthers eine gelbe, syrupdicke Flüssigkeit, welche nur langsam zu einem Krystallbrei erstarrt.

Zur weiteren Reinigung wurde das Product im Vacuum unter Einleiten von Kohlensäure destilliert. Die Destillation gieng unter circa 12 *mm* Druck bei 188 bis 189° C. vor sich, und das Destillat krystallisierte sofort in der Vorlage zu einer schwach gelbgefärbten Masse, welche einen Schmelzpunkt von 75° C. zeigte, der mit dem von Weidel und Pollak angegebenen (75 bis 78°) genügend übereinstimmt. Die Ausbeute an Äther betrug 70—80% der theoretisch geforderten, während, wie schon erwähnt, der Monoäther nach der anderen Darstellungsmethode nur unter großen Schwierigkeiten und mit einer nur 12- bis 14procentigen Ausbeute erhalten werden konnte.

Dass thatsächlich der Phloroglucinmonomethyläther vorlag, zeigten die ausgeführten Analysen.

I. 0·2224 *g* Substanz gaben 0·4864 *g* Kohlensäure und 0·1072 *g* Wasser.

II. 0·2147 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·3525 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)(OH)_2$
	I.	II.	
C	59·64	—	60·00
H	5·36	—	5·71
OCH_3	—	21·65	22·14

Tribromphloroglucinmonomethyläther.

Beim Tribromphloroglucin konnte Herzig[1] beobachten, dass mit verdünnten Alkalien das gesammte Brom glatt abge-

[1] M. *6*, 884.

Digitized by Google

spalten werden kann, ohne aber über den eigentlichen Mechanismus dieser Reaction vorläufig Anhaltspunkte zu gewinnen.

Von dem Gesichtspunkte ausgehend, dass dieser Reaction der Übergang des tertiären Tribromphloroglucins in die secundäre Form vorausgeht, wurde das Tribromdiäthyl- und Tribromtriäthylphloroglucin[1] in Bezug auf leichte Abspaltbarkeit des Broms durch verdünnte Alkalien untersucht. Dabei zeigte sich, dass in diesen Körpern das Brom vollkommen widerstandsfähig und sogar bei Anwendung von concentrierter alkalischer Lösung nicht abspaltbar ist. Es war daher durch diese Beobachtungen bis zu einem gewissen Grade die bereits erwähnte Vermuthung als wahrscheinlich erkannt worden, da ja bekanntermaßen der Diäthyläther des Phloroglucins einer Umwandlung in die secundäre Form nicht mehr fähig ist, wie die glatte Darstellung des Triäthyläthers aus demselben beweist.

Anderseits war es durch Versuche von Pollak[2] beim Monoäthyläther als erwiesen zu betrachten, dass derselbe noch Pseudoäther zu liefern imstande ist. Es war daher von Interesse, zu eruieren, ob in der That auch hier die Correspondenz der leichten Abspaltbarkeit des Broms mit der leichten Bildung tautomerer Formen zu beobachten wäre.

Mit Rücksicht auf diese Thatsachen habe ich nun die Darstellung des Bromderivates des Phloroglucinmonomethyläthers unternommen und gleichzeitig die Einwirkung verdünnter Alkalien auf dasselbe untersucht.

Bei der Bromierung wurden folgende Mengenverhältnisse gewählt:

1 *g* Monoäther wurde in 8 bis 10 cm^3 Eisessig gelöst und sodann tropfenweise eine Lösung von 4 *g* Brom in 10 cm^3 Eisessig unter Kühlung eingetragen. Das Ende der Reaction kann an der deutlich braungelben Farbe der Flüssigkeit erkannt werden. Die Lösung wurde ins Vacuum über Kalk gestellt, wobei schon nach kurzer Zeit lange, durchsichtige Nadeln auszukrystallisieren begannen, welche nach dem Absaugen und

[1] Herzig und Pollak, M. *15*. 701.

[2] M. *18*. 745.

Digitized by Google

Umkrystallisieren aus heißem Benzol analysenrein und von constantem Schmelzpunkt erhalten werden konnten.

In Wasser, Alkohol und Chloroform ist das Product ungemein leicht löslich. Der Schmelzpunkt der trockenen Substanz liegt bei 123° C.

Eine Methoxylbestimmung und eine Elementaranalyse, welche mit dem im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Producte vorgenommen wurden, ergaben folgende Zahlen.

I. 0·2224 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·1348 *g* Jodsilber.

II. 0·2495 *g* Substanz gaben 0·2051 *g* Kohlensäure und 0·0277 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6Br_3(OCH_3)(OH)_2$
	I.	II.	
OCH_3	7·99	—	8·28
C.....	—	22·42	22·28
H.....	—	1·23	1·33

Zur Charakterisierung dieser Verbindung wurde außerdem das Acetylderivat derselben hergestellt.

Zu diesem Behufe wurde das Bromproduct in gewöhnlicher Weise mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten und Eintragen in Wasser schied sich eine Krystallmasse aus, welche abgesaugt und gut gewaschen wurde. Die Verbindung kann aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden und scheidet sich aus diesem Solvens beim Erkalten in Form von schönen, langen, weißen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag constant bei 112 bis 114° C.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0·2067 *g* Substanz im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebracht, gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·1012 *g* Jodsilber.

II. 0·2018 *g* Substanz gaben 0·2134 *g* Kohlensäure und 0·0380 *g* Wasser.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6Br_3(OCH_3)(OCOCH_3)_2$
	I.	II.	
OCH_3	6·46	—	6·72
C	—	28·84	28·63
H	—	2·09	1·95

Der Verlauf der Bromierung des Monoäthers und der Acetylierung des erhaltenen Bromproductes hat aber noch in einer anderen Beziehung Interesse, insoferne als man aus demselben ersehen kann, dass sich der Monoäther in jeder Hinsicht normal verhält, ein Umstand, der von Wichtigkeit ist, wenn man die Beobachtungen berücksichtigt, welche Rohm einerseits bei der Acetylierung des Tribromtrimethylphloroglucins, anderseits bei der Bromierung des Monomethyläthers des Trimethylphloroglucins machen konnte.

Einwirkung verdünnter Alkalien auf das Bromproduct.

Das Studium der Einwirkung verdünnter Kalilauge auf das Bromproduct sowohl, als wie auf das Acetylderivat desselben erwies, dass in der That der Monoäther eine Zwischenstellung einnimmt zwischen dem Phloroglucin und dessen Di- und Triäther.

Während, wie schon erwähnt, das Tribromphloroglucin das Brom quantitativ abspaltet, die Bromderivate des Phloroglucindi- und -triäthers hingegen vollkommen widerstandsfähig sind, konnte ich beim Tribromphloroglucinmonomethyläther zwar die Abspaltung von Brom nachweisen, allein es zeigte sich, dass, wenn man die Verhältnisse in Bezug auf Concentration noch so sehr variiert, die Ausbeute an Brom weit hinter der theoretischen für drei Bromatome geforderten zurückbleibt. Ich erhielt bei der Zersetzung des Bromproductes selbst statt 63·66% nur 22·66% Brom, bei der Zersetzung des Acetylproductes statt 52·06% 18·58%, respective 26·43% Brom.

Dibenzoylphloroglucinmonomethyläther.

Skraup,[1] der zuerst das Tribenzoylphloroglucin dargestellt hat, konnte beobachten, dass bei der Verseifung des-

[1] M. *10*, 721.

Digitized by Google

selben zwar Benzoesäure fast quantitativ nachweisbar ist, Phloroglucin hingegen nur in sehr geringer Menge erhalten werden kann.

Bei der Möglichkeit, dass auch beim Benzoylieren in alkalischer Lösung Pseudoäther entstehen könnten, habe ich die Gelegenheit zur Darstellung des Benzoylderivates des Monoäthers benützen zu müssen geglaubt, und zwar mit dem Vorsatze, das so erhaltene Benzoylproduct gleichzeitig in Bezug auf die Rückgewinnung des Monoäthers zu studieren.

1 *g* Äther wurde in 80 cm^3 Kalilauge (specifisches Gewicht 1·13) gelöst und nach und nach 10 *g* Benzoylchlorid unter Schütteln eingetragen. Es schied sich alsbald ein krystallinischer Körper aus, der in Wasser vollständig unlöslich ist. Nach dem Abfiltrieren und Waschen wurde die Verbindung aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wodurch feine, farblose Nadeln erhalten wurden, deren Schmelzpunkt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 96° C. lag. Eine Methoxylbestimmung zeigte, dass thatsächlich, wie zu erwarten war, zwei Benzoylreste eingetreten sind.

0·1987 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·1332 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)(OCOC_6H_5)_2$
OCH_3	8·84	8·91

Zum Behufe des Nachweises der Benzoylreste habe ich versucht, ob nicht die Acetylbestimmungsmethode von Wenzel[1] auch hier anwendbar wäre.

Während nämlich R. und H. Meyer[2] die Verseifung in alkalischer Lösung vornahmen, kann man, wie es sich zeigte, genau wie bei der vorerwähnten Acetylbestimmungsmethode in saurer Lösung verseifen. Auch kann man nach der Methode von Wenzel die Benzoesäure leicht überdestillieren, wenn man mehrmals Wasser aufgießt und kein zu großes Vacuum

[1] M. *18*, 660.

[2] Berl. Ber., *28*, 2965.

Digitized by Google

anwendet. Die Titration habe ich nach R. und H. Meyer vorgenommen.

0·2507 *g* Substanz verbrauchten 14·4 *cm*³ $^1/_{10}$-n. Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)(OCOC_6H_5)_2$
COC_6H_5 ..	60·03	60·35

Die Verseifung zum Zwecke der Rückgewinnung des Äthers habe ich mit Ätzkali vorgenommen, und zwar auf folgende Art. 2 *g* Substanz wurden in 200 *cm*³ Alkohol gelöst und 4 *g* Ätzkali (in 20 *cm*³ Wasser gelöst) hinzugefügt. Diese Mischung wurde dann 1 Stunde gekocht, nach dem Erkalten stark verdünnt und weiterhin in die Lösung durch mehrere Stunden Kohlensäure eingeleitet. Sodann wurde die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert, wobei eine dickflüssige Masse zurückblieb, die im Vacuum unter Durchleiten von Kohlensäure destilliert wurde. Bei 30 *mm* Druck und 210° C. gieng ein hellgelb gefärbter Körper über, der in der Vorlage bald zu krystallisieren begann.

Um aber das Product, welches infolge der geringen Mengen noch unrein war, völlig rein zu erhalten, habe ich es aus heißem Toluol umkrystallisiert, worauf sein Schmelzpunkt zwischen 78 und 81° C. lag.

Mit Rücksicht auf die Differenz im Schmelzpunkte gegen die früheren Beobachtungen wurde eine Methoxylbestimmung der gereinigten Substanz vorgenommen.

0·2165 *g* über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·3515 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2OCH_3$
OCH_3	21·41	22·14

Wie man sieht, ist also der Körper thatsächlich Phloroglucinmonomethyläther und die Differenz im Schmelzpunkte lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass die früheren Bestim-

Digitized by Google

mungen des Schmelzpunktes mit Substanzen vorgenommen wurden, die nach dem Destillieren keine weitere Reinigung durch Umkrystallisieren erfahren haben.

Von diesem so gereinigten Äther erhielt ich 71% der theoretisch geforderten Menge, so dass man wohl das Benzoylderivat als echten Benzoyläther des Phloroglucinmonomethyläthers ansehen kann. Allerdings kann ich mir nicht verhehlen, dass bei der leichten Abspaltbarkeit sauerstoffhältiger Seitenketten aus dem Phloroglucin diese glatte Verseifung nicht absolut als beweisend betrachtet werden kann.

Diacetylphloroglucinmonomethyläther.

Der Vollständigkeit halber habe ich auch das Acetylderivat des Äthers dargestellt, wobei der vollkommen normale Verlauf der Reaction unter Bildung eines Diacetylproductes constatiert werden konnte. Die Acetylierung wurde auf gewöhnliche Weise unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat vorgenommen. Das Acetylproduct lässt sich am besten aus heißem Alkohol umkrystallisieren und bildet farblose, lange Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt von 74° C. aufweisen. Die Analysen des über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Körpers lieferten die theoretisch für das Diacetylderivat geforderten Werte.

I. 0·2062 *g* Substanz gaben 0·4485 *g* Kohlensäure und 0·0970 *g* Wasser.

II. 0·2044 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·2052 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)(OCOCH_3)_2$
	I.	II.	
C	59·32	—	58·93
H	5·23	—	5·36
OCH_3	—	13·24	13·83

Phloroglucinmonoäthyläther.

Da die von mir eingangs beschriebene Darstellung des Phloroglucinmonomethyläthers ein so befriedigendes Resultat

Digitized by Google

lieferte, so habe ich auch versucht, den von Weidel und Pollak[1] mit nur 12procentiger Ausbeute gewonnenen Monoäthyläther auf dieselbe Weise darzustellen.

Die Methode hat sich auch hier ganz gut bewährt und die Ausbeute, auf das Dinitrophenetol gerechnet, ist auch eine quantitativ ziemlich gute. Allerdings ist hier ein Umstand nicht zu übersehen, nämlich der, dass die Darstellung des Dinitrophenetols nach Lobry de Bruyn[2] weitaus umständlicher und quantitativ viel schlechter vor sich geht, als die des Dinitroanisols.

Bei der Darstellung des Dinitrophenetols konnte außerdem die Beobachtung gemacht werden, dass beim Umkrystallisieren des Rohproductes sich anstatt des von Lobry de Bruyn selbst angegebenen Chloroforms die Anwendung von Alkohol besser empfiehlt. Man erhält dann ein schwach gelbgefärbtes Product, dessen Schmelzpunkt constant bei 97° C. lag, während Lobry de Bruyn denselben bei 90° C. angibt.

Die Reduction des Nitrokörpers führte ich ganz analog aus, wie ich sie beim Dinitroanisol angegeben habe. Eine Äthoxylbestimmung bestätigte die Bildung des salzsauren Diamidophenetols ohne jede secundäre Reaction.

0·2025 *g* Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·2075 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)(NH_2HCl)_2$
OC_2H_5....	19·62	20·00

Die Hydrolyse lässt sich auch auf ganz dieselbe Art ausführen, wie früher angegeben wurde. Nach dem Ausschütteln mit Äther destillierte das erhaltene Product im Vacuum unter 15 *mm* Druck bei 220° C. Aus heißem Wasser krystallisierte der Äther in lichtgelben Blättchen, welche ich zunächst lufttrocken werden ließ. In diesem Zustande enthält die Verbindung, wie weitere Untersuchungen gezeigt haben, noch 2 Molecüle

[1] M. *18*, 357.

[2] Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, *13*, 153.

Digitized by Google

Krystallwasser, eine Thatsache, die mit den Beobachtungen von Weidel und Pollak[1] übereinstimmt. Das Krystallwasser lässt sich durch Trocknen der Verbindung über Schwefelsäure vollständig vertreiben.

Der wasserfreie Äther zeigt den Schmelzpunkt von 84° bis 86° C. Der bisher beobachtete Schmelzpunkt lag etwas tiefer, offenbar weil bei der Bestimmung desselben die Hygroskopicität nicht genügend berücksichtigt wurde.

Zur weiteren Identificierung wurde noch eine Äthoxylbestimmung ausgeführt, welche folgendes Resultat lieferte:

0·2267 *g* wasserfreie Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·3312 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)(OH)_2$
OC_2H_5....	27·98	29·22

Es ist also in der That auch hier die Reduction des Nitrokörpers und die Hydrolyse des Amidoderivates glatt und ohne Schwierigkeit gelungen.

[1] L. c.

Digitized by Google

Über Amidoderivate des Methylphloroglucins

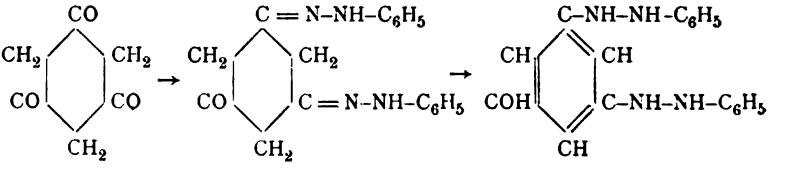
von

Arthur Friedl.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1900.)

Die Arbeiten von Hlasiwetz[1] und Pollak[2] über das Phloramin hatten das Resultat ergeben, dass Ammoniak und Äthylamin mit großer Leichtigkeit auf das Phloroglucin einwirken. Die Umsetzung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur in nahezu quantitativer Weise, eine Thatsache, die überraschen muss, wenn man bedenkt, dass Phenol mit Chlorzink- oder Chlorcalciumammoniak behandelt, erst bei 300° Anilin liefert, und dass selbst die Bildung von Metaamidophenol aus Resorcin bei Einwirkung von Ammoniak und Chlorammonium nach Ikuta[3] erst bei 200° vor sich geht. Dieses exceptionelle Verhalten des Phloroglucins schrieb Pollak der Ketonfunction dieser Verbindung zu und verglich speciell die Einwirkung von Äthylamin mit der des Phenylhydrazins, bei welcher Baeyer[4] Disphenylhydrazophenol erhielt und intermediäre Bildung eines Disphenylhydrazons annahm.



[1] Hlasiwetz, Ann., *119*, 202.

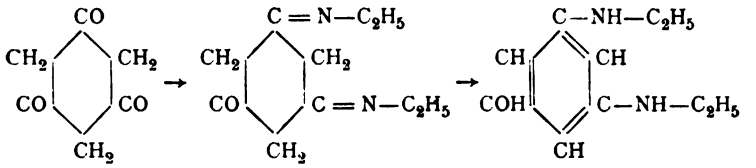
[2] J. Pollak, Monatsh., *14*, 401.

[3] Ikuta, Ber., *26*, R. 378.

[4] A. Baeyer und Kochendoerfer, Ber., *22*, 2189.

Digitized by Google

Ganz analog konnte der Reactionsverlauf zwischen Phloroglucin und Äthylamin gedacht werden.



Von einschlägigen Studien bei den homologen Phloroglucinen war eine Erweiterung unserer Kenntnisse in Bezug auf diese Reaction zu erwarten. Ich unterzog daher das Methylphloroglucin der Einwirkung von Ammoniak und Äthylamin und erhielt Amidophenole, die ausgesprochene Analogie zeigten mit dem Phloramin und Bisäthylaminophenol. Ein entscheidendes Moment in der Discussion der Frage nach dem Wesen der Reaction ließ sich von dem Studium der Einwirkung des Diäthylamins auf das Methylphloroglucin erhoffen. Hiebei könnte unmöglich ein Substitutionsproduct entstehen, wenn das Methylphloroglucin als Keton in die Reaction eintritt. Bei Ausführung des Versuches erhielt ich zwar kein rein negatives Resultat, indem eine Umsetzung stattfand, sie erreichte aber — wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur — mit der Bildung eines Bisdiäthylammoniumsalzes ihr Ende.

Der Umstand, dass Diäthylamin nicht substituierend einzugreifen vermag, scheint wohl, für sich betrachtet, die Annahme zu bestätigen, dass bei der Bildung von Amidophenolen Methylphloroglucin in der secundären Form fungiert. Nach dieser Auffassung würde Diäthylamin, da es mit der Carbonylgruppe sich nicht umzusetzen vermag, die pseudomere Enolform in Reaction ziehen. Doch dürfte die Bildung des Bisdiäthylammoniumsalzes eine andere Beleuchtung erfahren durch das Auftreten eines löslichen Zwischenproductes beim Übergange von Phloramin in Diamidophenol, dessen Existenz durch eine Beobachtung von Pollak wahrscheinlich gemacht wird. Aus einer Lösung von Phloroglucin in wässerigem Ammoniak wird primär Phloramin abgeschieden, das sich wieder löst, worauf Diamidophenol auskrystallisiert.[1] Die Schwerlöslichkeit der

[1] J. Pollak, Monatshefte für Chemie, *14*, 419.

Digitized by Google

beiden Amidophenole macht deren Identität mit dem löslichen Übergangsstadium unwahrscheinlich. Ein Blick auf die Thatsache, dass unter gleichen Reactionsbedingungen bei meinen Versuchen mit Diäthylamin ein Ammoniumsalz entsteht, lässt nun den Gedanken aufkommen, dass in dem Bisdiäthylammoniumsalz des Methylphloroglucins jenes Übergangsstadium fixiert ist, dessen Vorhandensein die Bildung eines leicht löslichen Zwischenproductes beim Übergange von Phloramin in Diamidophenol andeutet. Die Annahme, dass die Bildung von Ammoniumsalzen die Reaction einleitet, macht auch das stufenweise Absetzen der Reaction mit Ammoniak besser verständlich. Aus dem Phloroglucin enstünde dann primär ein Monoammoniumsalz, welches in das Phloramin übergeht. Das Phloramin wäre wieder imstande, Ammoniak anzulagern, um Diamidophenol zu liefern. Auf die Reaction mit Äthylamin ist dann die Annahme intermediärer Salzbildung umso leichter anwendbar, als in dem Entstehen eines gleich zweifach substituierten Productes eine gewisse Analogie sich bemerkbar macht mit der Bildung des Bisdiäthylammoniumsalzes. Daraus ergibt sich, dass auch die Enolform der Phloroglucine zur Deutung der Reaction mit Ammoniak und Äthylamin herangezogen werden kann.

In diesem Falle würde das Verhalten von Phenol, Resorcin und Phloroglucin Ammoniak gegenüber nur als graduell verschieden betrachtet werden müssen, während man durch die Annahme, dass bei dem Phloroglucin Carbonylgruppen mit Ammoniak reagieren, eine principielle Scheidewand zieht zwischen der Phloraminbildung und dem Entstehen von Anilin aus Phenol. Man kann nun in der diesbezüglichen größeren Reactionsfähigkeit der Phloroglucine ganz gut eine einfache Function des symmetrischen Baues sehen, besonders wenn man eine ganz analoge Abstufung in der Reactionsfähigkeit von Aminen in Bezug auf den Austausch der Amido- durch die Hydroxylgruppe berücksichtigt. Nach einer Beobachtung von J. Meyer[1] sind Amine mit unsymmetrischer Substituentenstellung nur schwer hydrolysierbar, während, wie es jetzt bekannt

[1] J. Meyer, Ber., *30*, 2568.

Digitized by Google

ist, diese Umsetzung bei symmetrischer Constitution äußerst leicht schon beim Kochen mit Wasser erfolgt.

Die Hydrolysierbarkeit symmetrischer Amidophenole wirkt der Phloraminbildung entgegen. Da man mit Ammoniak und Äthylamin zugleich Wasser in Reaction setzt, durch die Aminbildung Ammoniak gebunden, Wasser frei und die Lösung stufenweise verdünnter wird, so erlahmt die Aminbildung allmählich infolge hydrolytischer Gegenwirkung des Wassers und erreicht mit der Bildung eines Diamidophenols aus Phloroglucin zum Beispiel ihre Grenze.

Zur Erklärung dieser Thatsache kann man aber auch die Ammoniumsalze, die hypothetischen sowohl wie das Bisdiäthylammoniumsalz von einer Ketohydrophenolform der Phloroglucine derivieren lassen, eine Annahme, die man nicht ganz von sich weisen darf. Man muss bedenken, dass Hantzsch,[1] um das abnorm starke Wachsthum der Affinitätsconstanten des Resorcins mit der Temperatur zu erklären, die Vermuthung ausspricht, dass selbst das Resorcin schon bei 25 bis 40° nicht nur als Dioxybenzol, sondern auch als Ketohydrophenol in Lösung vorhanden ist. Diese Annahme wird man auf das eminent desmotrope Phloroglucin ausdehnen dürfen, und mit umso größerer Berechtigung, als die Alkylierungen von Herzig und Zeisel[2] und von Reisch[3] es erwiesen haben, dass die Phloroglucine in einer Lösung von alkoholischem Kali zum größten Theile als Ketohydrophenole gegen Jodalkyl in Reaction treten. Es entstehen neben wenig hexa-, viel penta- und tetraalkylierte Producte, die von einer bisecundären Phloroglucinformel derivieren. Es ist nicht ausgeschlossen, dass auch bei Gegenwart von wässerigem oder alkoholischem Ammoniak bei Phloroglucinen die Tendenz vorhanden ist, Ketohydrophenolform anzunehmen. Diese Constitution würde den Körpern aciden Charakter geben, der die Bildung des Bisdiäthylammoniumsalzes gut erklären und fast voraussetzen würde, dass die Amidophenole aus primär gebildeten Ammoniumsalzen

[1] Hantzsch, Ber., *32*, 3070.

[2] Herzig und Zeisel, Monatshefte für Chemie, *9*, 217, 882; *10*, 735; *14*, 376.

[3] Reisch, Monatshefte für Chemie, *20*, 488.

Digitized by Google

entstehen. Schließlich erführe auch die gradweise Differenz in der Leichtigkeit, mit welcher sich Phenol, Resorcin und Phloroglucin mit Ammoniak umsetzen, eine entsprechende Deutung. Man könnte das diesbezügliche Verhalten der Körper dann an dem Grade messen, in welchem sie die Erscheinung der Desmotropie zeigen. Die Gewissheit über das Vorhandensein und die Constitution der hypothetischen Zwischenproducte ließe sich freilich erst durch die Untersuchung von Ammoniumsalzen der Phloroglucine erbringen. Indes sei wenigstens die Vermuthung erlaubt, dass die Phloroglucine mit wässerigem Ammoniak oder Äthylamin nicht in der vollkommen secundären Configuration, sondern entweder in der tertiären oder in der Ketohydrophenolform in Reaction treten, dass die Bildung von Ammoniumsalzen die Umsetzung einleitet, als deren Endproducte die Amine auftreten, so dass eine entfernte Analogie vorläge zwischen der Phloraminbildung und dem Entstehen von Säureamiden aus Säureammonsalzen.

Experimenteller Theil.

Methylphloramin.

Da nach den von Pollak bei der Phloramindarstellung gemachten Erfahrungen vorauszusehen war, dass auch die Homologen sich als luftempfindlich erweisen werden, so war ich bestrebt, sowohl bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Methylphloroglucin, als auch bei der Aufarbeitung des Reactionsgemisches die Luft auszuschließen. Aus diesem Grunde wurde die Umsetzung in einem Einschmelzrohre mit beiderseitigen Capillaren vorgenommen, welches mit 5 *g* Methylphloroglucin und 20 cm^3 einer bei 0° gesättigten Ammoniaklösung — in einer Eprouvette eingeschmolzen — beschickt war. Durch einen Wasserstoffstrom wurde die Luft aus dem Rohre verdrängt, dann das Rohr geschlossen, die Eprouvette zerbrochen und durch kräftiges Schütteln Lösung herbeigeführt, wobei mäßige Wärmeentwicklung stattfand. Die Flüssigkeit zeigte gelbbraune Farbe und begann nach mehrstündigem Stehen in der Kälte Krystalle auszuscheiden, die in Form von scharf ausgebildeten Rhomboedern oder prismatischen Nadeln auftraten. Nach

Digitized by Google

zwanzigstündiger Reactionsdauer konnte die Umsetzung für beendet gelten, da die Ausscheidung nicht mehr sichtlich zunahm. Nun ließ ich die über den Krystallen stehende Lösung in eine Glocke fließen, und zwar durch Vermittelung eines Hahntrichters, in den das Rohr durch die Bohrung eines Kautschukpfropfens, der den Trichter abschloss, hineinragte. Die Glocke war evacuiert und blieb während des Einfließens mit der in Gang befindlichen Pumpe verbunden. Unter lebhaftem Aufkochen entwich das überschüssige Ammoniak, und die wässerige Lösung hinterließ nach raschem Abdunsten Krystallblätter, gemengt mit einer luftempfindlichen klebrigen Masse, die, in Wasser leicht löslich, sich durch Waschen des Rückstandes am Saugfilter entfernen ließ. Die Krystallblätter, sowie die im Rohre hinterbliebene prismatische Ausscheidung werden schon beim Evacuieren opak und färben sich, an die Luft gebracht, ungemein rasch dunkel. Beim Erhitzen in Lösungsmitteln scheint auch eine geringe Zersetzung einzutreten, wenigstens deutet die Entwickelung alkalisch reagierender Dämpfe darauf hin. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag bei 146°. Beim Umkrystallisieren aus Essigäther wurde der Körper in rosettenförmig angeordneten Blättchen von gelblicher Farbe erhalten, die einen Schmelzpunkt von 149 bis 150° besaßen und sich bei der Analyse als reines Methylphloramin erwiesen.

0·2029 *g* Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 17·5 *cm*³ Stickstoff bei 751·5 *mm* und 19° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_9NO_2$
N	9·79	10·07

Auch mit alkoholischem Ammoniak gibt Monomethylphloroglucin dasselbe Reactionsproduct. Das Methylphloramin tritt in diesem Falle erst nach dreimal vierundzwanzig Stunden auf in Form einer Krystallmasse, die aus lichten feinen Blättchen besteht und sich selbst bei monatelanger Berührung mit alkoholischem Ammoniak nicht weiter verändert. Die längere

Digitized by Google

Dauer der Reaction ist offenbar durch den geringeren Gehalt der alkoholischen Lösung an Ammoniak bedingt (0·1 *g* Ammoniak im Cubikcentimeter alkoholischen Ammoniaks gegen 0·26 bis 0·3 *g* im Cubikcentimeter einer wässerigen Lösung).

Das Methylphloramin stimmt mit dem Anfangsgliede der homologen Reihe nicht nur in Bezug auf die Bildungsweise überein, sondern auch, was die Fähigkeit betrifft, ein Chlorhydrat und ein Triacetylproduct zu liefern. Die Analogie erstreckt sich sogar bis auf die Löslichkeitsverhältnisse dieser Derivate.

Das salzsaure Salz kann durch Auflösen von Methylphloramin in verdünnter Salzsäure erhalten werden, wobei man zweckmäßig so verfährt, dass man die Base frisch darstellt und, ohne sie an die Luft zu bringen, mit Salzsäure behandelt. Dies gelingt, wenn man das Methylphloramin in einem Fractionierkolben bei Luftausschluss darstellt und nach beendeter Reaction das nicht umgesetzte wässerige Ammoniak unter vermindertem Drucke abdestilliert. Zum Rückstande wird durch einen Tropftrichter verdünnte Salzsäure (1:1) hinzugefügt und die salzsaure Lösung durch abermalige Destillation im Vacuum eingeengt. Aus der concentrierten Lösung scheidet sich dann beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum das Chlorhydrat in Krusten aus. Der Körper ist in Wasser und Alkohol leicht, in verdünnter Salzsäure (1:1) schwer löslich, verfärbt sich in Lösung beim Erhitzen oder Stehen an der Luft, kann aber unter Zusatz von Thierkohle aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden. Beim Erkalten der heißgesättigten Lösung krystallisiert das Salz oft in Drusen von prächtigen langen Prismen von lichtgelber Farbe, die Herr Hofrath v. Lang so liebenswürdig war, einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Die Krystalle, lange honiggelbe Nadeln, gehören in das monokline System. Vorherrschend ist das Prisma (110), dessen Seitenkanten durch die schmalen Flächen (100) und (010) gerade abgestumpft sind. Die Prismen sind geschlossen durch die Endflächen (001) und die ganz untergeordnet auftretenden Flächen (101) und ($\bar{1}11$). Die Elemente sind:

Digitized by Google

$$a : b : c = 0{\cdot}9229 : 1 : 0{\cdot}8815$$
$$ac = 111° 58'.$$

Besonders charakteristisch ist für das salzsaure Methylphloramin der scharfe Schmelz- und Zersetzungspunkt von 202°. Es krystallisiert aus verdünnter Salzsäure mit einem Molecüle Krystallwasser. Wie Analysen zeigten, ist dieses Molecül Wasser in der im Vacuum getrockneten Substanz noch vorhanden. Dieselben ergaben Werte, die mit den aus der Formel $C_7H_9NO_2 . HCl + H_2O$ gerechneten übereinstimmten.

I. 0·2379 *g* Substanz lieferten 0·3774 *g* Kohlensäure und 0·1350 *g* Wasser.
II. 0·2187 *g* Substanz gaben 0·1655 *g* Chlorsilber.
III. 0·1960 *g* Substanz gaben 0·1470 *g* Chlorsilber.
IV. 0·2011 *g* Substanz lieferten 13 cm^3 Stickstoff bei 744 *mm* und 12° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_7H_9NO_2 . HCl + H_2O$
	I	II	III	IV	
C	43·14	—	—	—	43·43
H	6·31	—	—	—	6·20
N	—	—	—	7·51	7·24
Cl	—	18·71	18·55	—	18·34

Eine directe Wasserbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·2536 *g* Substanz verlieren bei 100 bis 105° 0·0220 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_9NO_2 . HCl + H_2O$
H_2O	8·67	9·30

Um das Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen nachzuweisen, wurde das Methylphloramin noch acetyliert. Der Körper wurde mit der fünfzehnfachen Menge von Essigsäureanhydrid fünf Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach beendeter Reaction wurde das Essigsäureanhydrid unter vermindertem Druck abdestilliert. Es blieb eine zähe, durchsichtige

Digitized by Google

Masse zurück, die in Benzol aufgenommen wurde. Beim Versetzen mit Ligroin schied sich aus der benzolischen Lösung ein braungefärbter Krystallkuchen ab, der aus Alkohol umkrystallisiert und so in kurzen farblosen Nadeln erhalten werden konnte, die einen Schmelzpunkt von 165 bis 166° C. aufwiesen. Der Körper wird in der Kälte von Essigäther, in der Hitze von Wasser und Benzol leicht gelöst. Aus warm gesättigten wässerigen, alkoholischen und benzolischen Lösungen krystallisiert der Körper beim Erkalten aus. Die Analysen zeigten, dass diese Verbindung als das Triacetylproduct des Methylphloramins aufzufassen ist.

I. 0·2115 *g* Substanz lieferten 0·4556 *g* Kohlensäure und 0·1082 *g* Wasser.

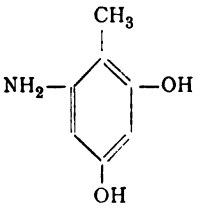
II. 0·4256 *g* Substanz lieferten 19·4 cm^3 Stickstoff bei 755·5 *mm* und 16° C.

III. 0·1875 *g* Substanz verbrauchten 21·1 cm^3 Kalilauge ($^1/_{10}$ normal), welche entsprechen 0·09073 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{13}H_{15}NO_3$
	I	II	III	
C	58·75	—	—	58·86
H	5·67	—	—	5·66
N	—	5·27	—	5·28
C_2H_3O	—	—	48·39	48·68

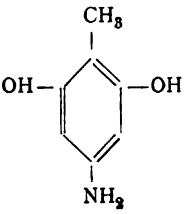
Die Bildung eines Triacetylderivates und dessen Verseifbarkeit erlauben, das Methylphloramin als Amidomethylresorcin anzusehen, d. h. ihm die tertiäre Form zuzusprechen. Fraglich bleibt nur die Stellung der Amidogruppe, von der es abhängt, ob dem Methylphloramin die Constitution eines



Methyl-1-Dioxy-2, 4-Amino-6-Benzens (Amidokresorcin)

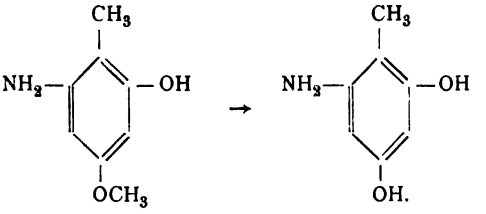
Digitized by Google

oder die Formel eines



Methyl-1-Dioxy-2, 6-Amino-4-Benzens (symmetrisches Amidomethylresorcin)

zukommt. Diese Frage musste leider offen gelassen werden, da Versuche, sie zu entscheiden, resultatlos verliefen. Bei einem dieser Versuche gieng ich vom Monomethyläther des Methylphloroglucins aus, den ich nach der Vorschrift von Weidel[1] darstellte, und unternahm es, ihn zu amidieren. Gestützt auf Erwägungen, die ich hier nicht näher erörtern will, die es aber sehr wahrscheinlich machen, dass in diesem Äther der zur Methylgruppe paraständige Hydroxylrest esterificiert ist, erwartete ich, zu einem Monomethyläther eines Methylphloramins zu gelangen, der bei der Entmethoxylierung in das erwähnte Amidokresorcin hätte übergehen müssen.



Sowohl die Identität, als auch die Nichtübereinstimmung des zu erhaltenden Körpers mit dem beschriebenen Methylphloramin hätte dann die Frage nach der Constitution meines Methylphloramins entschieden. Doch misslangen alle Versuche, den Monomethyläther des Methylphloroglucins zu amidieren, da wässeriges Ammoniak selbst bei achtstündigem Erhitzen auf Temperaturen von 150, 200, 250 und 300° nicht einwirkte. Auch ein Zusatz von Chlorammonium, der beim Resorcin die Amidierung erleichtert, war nicht von Erfolg begleitet.

---

[1] M. *18*, 745.

Digitized by Google

Die Frage nach der Stellung der Amidogruppe im Methylphloramin musste sich auch beantworten lassen durch Abbau des Körpers mit Benützung der Griess'schen Reaction. Hiebei hätte entweder Kresorcin oder Methyl-1-Dioxy-2, 6-Benzen entstehen müssen. Doch haben Diazotierungsversuche vorläufig kein Resultat ergeben.

Bezüglich der Fähigkeit, ein Monamin zu bilden, zeigt Methylphloroglucin Übereinstimmung mit dem Phloroglucin. Während aber bei dem letzteren die Reaction mit Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Bildung eines Disubstitutionsproductes weitergeht, war ich nicht imstande, aus dem Methylphloroglucin selbst in der Wärme einen Körper von der Zusammensetzung eines Diamins zu erhalten. Zwar löst sich das primär gebildete Phloramin beim Erhitzen und auch bei gewöhnlicher Temperatur wieder auf, doch lässt sich das aus der Lösung als Chlorhydrat isolierte Product nicht in Componenten spalten, obwohl es nach den Analysenzahlen ein Gemisch von Mono- und Diamin hätte sein können. Der Umstand, dass bei dem Methylphloroglucin eine Diaminbildung anscheinend schwer oder gar nicht erfolgt, ist umso überraschender, als die Umsetzung mit Äthylamin wie bei dem Phloroglucin zu einem zweifach substituierten Körper führt.

Bisäthylaminokresol.

Bei zweistündigem Erhitzen von (5 *g*) Methylphloroglucin mit (14 *g*) 33%igem, wässerigem Äthylamin im Einschmelzrohre unter Luftausschluss auf 130° ist die Abscheidung eines lichten, schweren, öligen Körpers zu beobachten. Bei dreistündigem Erhitzen hingegen bildet sich eine lichtgelbe Krystallmasse. Auch bei gewöhnlicher Temperatur gieng die Reaction vor sich, und es trat nach sechs Tagen das Öl auf, welches bei längerem Liegen endlich krystallinisch erstarrte. Ebenso verwandelt sich die ölige Abscheidung in einen Krystallkuchen, wenn man den Röhreninhalt in einen Destillationskolben einsaugt und vom Überschusse an wässerigem Äthylamin durch Destillation unter vermindertem Drucke befreit. Sowohl in Form des Öles, wie in fester Form färbt sich der Körper, an die Luft gebracht, fast

Digitized by Google

momentan dunkelgrün und zeichnet sich durch einen widrigen Geruch aus, der an Pyridin und an Knoblauch erinnert. Im Inneren eines derartig verfärbten Krystallkuchens konnten einige noch gut erhaltene Krystalle beobachtet werden, welche den Schmelzpunkt 124 bis 130° zeigten, aber ein Umkrystallisieren infolge von Luftempfindlichkeit nicht gestatteten. Infolge dieser Umstände war es nicht möglich, die Base selbst näher zu charakterisieren, und wurde daher durch Lösen in verdünnter Salzsäure das salzsaure Salz dargestellt. Für diesen Zweck verwendet man die Base besser in Form des Öles, das sich aus dem Einschmelzrohre in den Destillationsapparat einsaugen lässt und, ohne an die Luft gebracht werden zu müssen, in der Weise, wie das bei der Gewinnung von salzsaurem Methylphloramin beschrieben wurde, auf das Chlorhydrat verarbeitet werden kann. Die Substanz wurde in Form feiner Nadeln erhalten, die sich als keineswegs luftempfindlich erwiesen und aus verdünnter Salzsäure (1:1) mit Hilfe von Thierkohle umkrystallisiert werden konnten. Die Ausbeute betrug 85% der theoretischen Menge. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats liegt bei 226 bis 228° C., bei welcher Temperatur auch schon Zersetzung eintritt. Der Körper ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther, Benzol kaum löslich und krystallisiert aus einer alkoholischen Lösung, wenn man sie bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt, in Büscheln von grünlich gefärbten Nadeln aus.

Die Verbindung besitzt an sich keinen Geruch, liefert aber vermöge ihrer leichten Dissociierbarkeit schon beim Verreiben mit Wasser den Geruch der freien Base. Da die durch dreistündiges Erhitzen erhaltenen Krystalle ein salzsaures Salz gaben, das in derben Nadeln krystallisierte und sich durch größere Krystallisationsfähigkeit auszuzeichnen schien, wie das aus dem Öle dargestellte, so hatte es den Anschein, als ob die beiden Chlorhydrate verschieden wären. Die Schmelzpunkte erwiesen sich aber als identisch, und nachdem überdies ein Gemisch der beiden Stoffe denselben Schmelzpunkt aufwies und einheitlich in Form der feinen Nadeln krystallisierte, so unterließ ich es, die beiden Partien getrennt zu untersuchen und analysierte das über Schwefelsäure getrocknete Gemisch derselben.

Digitized by Google

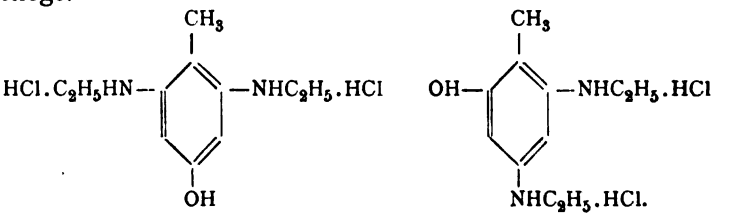
I. 0·2010 *g* Substanz ergaben 0·3636 *g* Kohlensäure und 0·1372 *g* Wasser.

II. 0·2126 *g* Substanz lieferten 0·2300 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{11}H_{20}N_2OCl_2$
C	49·33	—	49·43
H	7·58	—	7·49
Cl	—	26·75	26·59

Auf Grund dieser Zahlen und der Analogie mit dem entsprechenden Phloroglucinderivat ist der Körper als das Chlorhydrat eines Bisäthylaminokresols aufzufassen. Doch bleibt auch hier die Frage unentschieden, ob ein symmetrisch oder unsymmetrisch constituiertes Derivat des Methylphloroglucins vorliegt:



Bisdiäthylammoniumsalz des Methylphloroglucins.

5 *g* Methylphloroglucin wurden in einem mit Wasserstoff gefüllten Destillationsapparate mit 11 cm^3 Diäthylamin versetzt, welche durch Wasser auf 20 cm^3 verdünnt waren. Zunächst trat unter Wärmeentwicklung Lösung ein, gleich darauf aber schieden sich Krystalle aus, die sich im Verlaufe weniger Stunden so rasch vermehrten, dass schließlich die ganze Masse erstarrt schien. Nun wurde rasch abgesaugt und mit etwas Diäthylamin nachgewaschen. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag bei 86 bis 87° C. Der Körper ist in Wasser, Alkohol, Äther, Essigäther leicht löslich und wird von Benzol und Xylol in der Wärme aufgenommen. Die Lösungen in Benzol, Alkohol und Essigäther zeigen rosenrothe Farbe, alle Solventien scheiden beim Abdunsten die Substanz grün und violett verfärbt aus.

Digitized by Google

Mit Rücksicht auf diese Zersetzlichkeit musste ich mich mit Analysen des Rohproductes begnügen.

I. 0·2074 *g* Substanz gaben 0·4740 *g* Kohlensäure und 0·1876 *g* Wasser.

II. 0·2001 *g* Substanz lieferten 14·8 cm^3 Stickstoff, bei 748·5 *mm* und 14° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für Diäthylammoniumsalze		Berechnet für Diäthylaminophenole	
	I	II	Bis-	Mono-	Bis-	Mono-
C	62·32	—	62·93	61·97	72·00	67·69
H	10·05	—	10·48	8·92	10·40	8·71
N	—	8·56	9·79	6·57	11·20	7·18

Diese Werte durften im Hinblicke auf den Umstand, dass der Körper als Rohproduct analysiert wurde und dass sie jede andere Formel absolut ausschließen, die Annahme rechtfertigen, dass der Körper ein Bisdiäthylammoniumsalz des Methylphloroglucins ist. Um diese Annahme zu stützen, untersuchte ich das Verhalten der Substanz gegen verdünnte Salzsäure. Die Versuche ergaben, dass dieselbe durch verdünnte Salzsäure fast quantitativ gespalten wird. Von den Spaltungsproducten wurde das Diäthylaminchlorhydrat nachgewiesen.

1·2 *g* Substanz wurden in verdünnter Salzsäure (1 : 1) gelöst, wobei Erwärmung eintrat. Beim Hinzufügen von Platinchlorid schied sich das Platinchloriddoppelsalz des Diäthylamins in Krystallkörnern aus. Schon die erste Krystallisation wog 1·9 *g*, während die angegebene Menge eines Monodiäthylammoniumsalzes höchstens 1·5 *g* an dem Doppelsalze hätte liefern können. Aus ganz verdünnter Salzsäure krystallisierte das Product in goldgelben Blättern, für die durch Analysen die Zusammensetzung eines Platinchloriddoppelsalzes des Diäthylamins erwiesen wurde.

I. 0·2971 *g* Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, lieferten 0·1903 *g* Kohlensäure und 0·1145 *g* Wasser.

II. 0·3025 *g* Substanz gaben 0·1065 *g* Platin.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $PtCl_4\{NH(C_2H_5)_2.HCl\}_2$
	I	II	
C	17·46	—	17·26
H	4·28	—	4·31
Pt	—	35·20	35·07

Das Verhalten gegen kalte verdünnte Salzsäure macht es gewiss, dass der Körper ein Diäthylammoniumsalz darstellt. Wie die Bildung eines solchen Salzes zu deuten und welche Schlüsse daraus zu ziehen wären, habe ich in der Einleitung erörtert und dort die Salzbildung als die erste Phase der Aminbildung aufgefasst. Der Umstand, dass selbst bei monatelanger Einwirkung nur das Bisdiäthylammoniumsalz erhalten werden konnte, schließt nicht aus, dass die Aminbildung auch hier bei höherer Temperatur doch eintritt, da ich Versuche in dieser Richtung nicht unternehmen konnte.

Die vorstehende Arbeit wurde auf Anregung des verewigten Herrn Prof. Weidel begonnen und unter Leitung des Herrn Prof. Herzig ausgeführt.

Digitized by Google

Über eine neue Darstellungsweise der γ-Pyridincarbonsäure und über einige Derivate derselben

von

Ludwig Ternájgó.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1900.)

Die bisher üblichen Methoden zur Darstellung der Isonicotinsäure führen zu keinem befriedigenden Resultate, da einerseits die Ausbeuten zu gering sind, anderseits die Trennung der Isonicotinsäure von der sie stets in überwiegender Quantität begleitenden Nicotinsäure sehr schwierig vollkommen auszuführen ist.

Da mir die Aufgabe gestellt war, einzelne Derivate der γ-Pyridincarbonsäure eingehender zu studieren, musste ich damit beginnen, die Methoden zur Darstellung dieser Säure durchzuprüfen. Die von R. Mayer[1] angegebene habe ich derart modificiert, dass ich statt Chinolin das hochsiedende Amylbenzoat in Anwendung brachte. Ebenso habe ich die von Hoogewerff und van Dorp[2] erwähnte Destillation der Cinchomeronsäure im Wasserstoffstrome wiederholt. Beide Methoden lieferten zwar positive, aber quantitativ wenig befriedigende Resultate.

Etwas günstiger gestaltete sich die Ausbeute beim Erhitzen von Cinchomeronsäure im Einschmelzrohre, mit einem 10% Anhydrid enthaltenden Eisessig durch drei Stunden auf 215° C.[3]

---

[1] Monatshefte für Chemie (1892), XIII, S. 351.

[2] Annalen der Chemie (1880), Band 204, S. 113.

[3] Monatshefte für Chemie (1882), III, S. 604.

Digitized by Google

Auch Pyridintricarbonsäure lieferte beim Erhitzen im Einschmelzrohre auf 210 bis 215° mit 10% Essigsäureanhydrid enthaltendem Eisessig kleine Quantitäten einer Verbindung, deren Analysen und Schmelzpunkt, den ich bei 310° (uncorr.) fand, die Identität mit Isonicotinsäure bewiesen.

Die Arbeiten von Goldschmiedt und Strache,[1] besonders aber die von Strache[2] verfolgend, tauchte der Gedanke auf, die Isonicotinsäure frei von der sie stets begleitenden Nicotinsäure aus dem Ester der Cinchomeronsäure darzustellen, umsomehr als auch schon Strache die Vermuthung ausgesprochen hatte, dass die beim Erhitzen des Cinchomeronsäuremonoäthylesters in Nadeln sublimierende, gegen 300° schmelzende Substanz als Isonicotinsäure anzusprechen wäre.[3] Ist in der That die beim Erhitzen des Monomethylesters entstehende Substanz nur reine γ-Pyridincarbonsäure, so wäre damit die Constitution der Verbindung als ein γ-Methylester der Cinchomeronsäure sehr wahrscheinlich gemacht. Neuerdings hat Kirpal,[4] von anderen Gesichtspunkten ausgehend, dieselbe Stellung für diesen Ester in Anspruch genommen.

Durch einen Versuch konnte ich mich überzeugen, dass die Zersetzung des Cinchomeronsäuremethylesters durchaus nicht sehr glatt vor sich geht, und dass daher dieselbe selbst für den Fall, als dabei thatsächlich nur γ-Pyridincarbonsäure entstünde, sich keineswegs als eine Methode zur Darstellung dieser Säure eignen würde.

Man konnte aber nun daran denken, diesen Säureester durch Überführen in ein Metallsalz für die Zersetzung geeigneter zu machen, und eben diesen Weg habe ich in der That mit gutem Erfolge eingeschlagen, indem ich durch trockene Destillation des Silbersalzes des Cinchomeronsäuremonomethylesters zu einer relativ guten Ausbeute an Isonicotinsäuremethylester gelangen konnte.

---

[1] Monatshefte für Chemie (1889), X, S. 157.
[2] Monatshefte für Chemie (1890), XI, S. 135.
[3] Monatshefte für Chemie (1890), XI, S. 136.
[4] Monatshefte für Chemie (1899), XX, S. 768.

Digitized by Google

Bevor ich aber über diese Methode berichte, möchte ich noch über die Beschaffung der Ausgangsmaterialien einige Mittheilungen machen, da mir auch hier die Angabe einiger kleiner Modificationen zum Zwecke der Erhöhung der Ausbeuten von Wichtigkeit erscheint. Zur Darstellung der Cinchomeronsäure habe ich als Ausgangsproduct das Chinin gewählt, umsomehr als, wie Weidel und Schmidt[1] bei einer früheren Arbeit nachgewiesen haben, bei der vorsichtigen Oxydation des Chinins mittels concentrierter Salpetersäure nur Cinchomeronsäure entsteht. Das Chininum purum (Braunschweiger) wurde ohne weitere Reinigung verwendet; es hatte einen geringen Wassergehalt von 0·787% und den Schmelzpunkt von 164° (uncorr.), während chemisch reines Chinin bei 172·8° schmilzt und wasserfrei ist.

Durch eine kleine Abänderung bei der Darstellung der Cinchomeronsäure erzielte ich eine weitaus bessere Ausbeute, als die von Weidel und Schmidt angegebene (28%) war.[2]

In einer circa 10 *l* fassenden tubulierten Retorte wurden 250 *g* gepulvertes Chinin in 6 *kg* concentrierter Salpetersäure (spec. Gew. 1·400) gelöst und nach Zugabe von 1500 *g* rother rauchender Salpetersäure im schwachen Sieden erhalten. Die Einwirkung ist anfangs ziemlich heftig, mäßigt sich jedoch nach 15 bis 20 Stunden, und die Entwickelung brauner Dämpfe wird immer schwächer. Nach etwa 150stündigem, schwachem Sieden ist die Operation beendet, wobei die Chininlösung schwach weingelb und die überdestillierende Salpetersäure wasserhell geworden ist. Bei starkem Siedenlassen entstehen auf Kosten der Cinchomeronsäure nicht unansehnliche Mengen von Oxalsäure. Nach dem Abdestillieren der Salpetersäure wird die Lösung am Wasserbade bis zur feuchten Salzmasse eingedampft, sodann mit heißem Wasser aufgenommen und auskrystallisieren gelassen. Die schwach grünlichgelb gefärbten Krystalle werden nach dem Absaugen an der Wasserluftpumpe unter Zuhilfenahme von verdünnter Salpetersäure in heißem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und einigemale umkry-

[1] Berl. Ber. (1879), XII. S. 1146.

[2] Berl. Ber. (1879), XII, S. 1148.

Digitized by Google

stallisiert. Die so gereinigte Cinchomeronsäure hatte einen constanten Schmelzpunkt von 246° (uncorr.) und wurde in diesem Zustande weiter verarbeitet (Weidel und Schmidt: Schmelzpunkt 249 bis 251°). Die Ausbeute betrug 42% vom angewandten Chinin.

Die gepulverte Cinchomeronsäure wurde nach den Angaben von Goldschmiedt und Strache[1] in das Anhydrid (Ausbeute 65% der theoretischen) und dieses in den sauren Methylester der Cinchomeronsäure umgewandelt. Ich erhielt so eine nahezu quantitative Ausbeute (bis 98%) des constant bei 154° schmelzenden Esters. Die Elementaranalyse dieses Esters lieferte Zahlen, die mit den berechneten in guter Übereinstimmung stehen:

I. 0·1980 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·3865 *g* Kohlensäure und 0·0711 *g* Wasser.

II. 0·2074 *g* Substanz gaben bei der nach Zeisel ausgeführten Methoxylbestimmung 0·2645 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_3N.COOCH_3.COOH$
	I.	II.	
C	53·23	—	53·04
H	3·98	—	3·87
OCH_3	—	16·82	17·12

Cinchomeronsäuremethylester-Silbersalz.

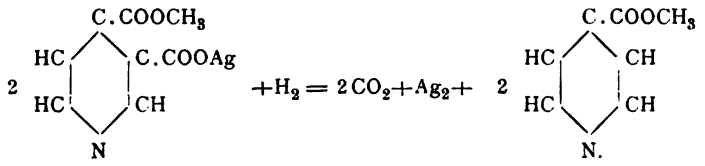
Zum Zwecke der Darstellung des Silbersalzes verfährt man am besten wie folgt: Der Ester wird in der fünf- bis sechsfachen Menge Wasser gelöst, mit einer etwa siebenprocentigen titrierten Ammoniakflüssigkeit neutralisiert und dann mit einem kleinen Überschusse von wässerigem Silbernitrat unter fortwährendem Umrühren gefällt. Der schneeweiße Niederschlag wird nach acht- bis zehnstündigem Stehen abfiltriert und bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaction gewaschen. Bei

[1] Monatshefte für Chemie (1889), X, S. 157 und (1890), XI, S. 134.

Digitized by Google

100° getrocknet stellt das Salz zerrieben ein blendend weißes, luft- und lichtbeständiges Pulver dar, aus mikroskopisch kleinen Prismen und Täfelchen bestehend, welches ohne zu schmelzen sich zersetzt. Die Ausbeute ist sehr gut und erreicht nahezu 93% der Theorie.

Wird dieses Silbersalz im Wasserstoffstrome der trockenen Destillation unterworfen, so zersetzt es sich unter Abscheidung von kohligen Substanzen und Silber, indem sich unter Abspaltung von Kohlensäure Isonicotinsäuremethylester bildet, welcher sich dann im Vacuum destillieren lässt. Den chemischen Process bei der Bildung des Esters kann man durch die folgende Gleichung zum Ausdruck bringen:



Die Destillation wurde wie folgt ausgeführt: In ein circa 35 *cm* langes, schwer schmelzbares Glasrohr von etwa 15 *mm* innerer Weite wurden je 20 *g* des Silbersalzes locker eingefüllt. Das Ende des Rohres war ausgezogen, in stumpfem Winkel nach abwärts gebogen und steckte in einem kleinen Dreikugelkühler, welcher mit der Vorlage in Verbindung stand. Außerdem wurden noch mehrere mit Methylalkohol gefüllte Waschflaschen vorgelegt, um die bei der Zersetzung entstehenden äußerst flüchtigen Dämpfe aufzufangen, wodurch ein erheblicher Verlust vermieden wurde. In dem vorderen Ende des schwerschmelzbaren Glasrohres steckte ein Capillarrohr, durch welches der ganze Apparat vorerst mit trockenem Wasserstoffgas gefüllt wird. Beim Beginne der Operation wird der Apparat mit der Pumpe in Verbindung gesetzt und evacuiert. Nach dem Evacuieren wird das Rohr vorsichtig und schwach erhitzt, wobei schon nach kurzer Zeit eine hellgelbe Flüssigkeit überdestilliert und die Vorlagen sich mit dichten, weißgelben bis braunen Dämpfen füllen, die durch den vorgelegten Alkohol absorbiert werden. Bei der bis zur schwachen Rothgluth fortgesetzten Destillation wird das Destillat dunkelfärbig bis

Digitized by Google

schwarz. Sobald die Entwickelung der Dämpfe aufhört, ist die Destillation beendet, und im Rohre selbst bleibt ein grauschwarzer, zerklüfteter, ziemlich harter, poröser Rückstand, aus kohligen Substanzen und fein vertheiltem Silber bestehend, zurück. Dieser Rückstand besitzt pyrophorische Eigenschaften, die er noch nach Monaten beibehält. Das in der ersten Vorlagflasche gesammelte Öl ist der noch nicht ganz reine

Methylester der γ-Pyridincarbonsäure.

Die vereinigten Flüssigkeiten aus den weiteren Vorlagflaschen gaben nach dem Abdestillieren des Alkohols einen Rückstand, der mit dem rohen Ester vereinigt werden kann. Dieses Rohproduct wurde im Vacuum der Rectification unterworfen, wobei nach dreimaliger Wiederholung eine wasserklare, stark dispergierende, leichtbewegliche Flüssigkeit erhalten wurde, die bei 21 *mm* Druck constant bei 104° (uncorr.) siedet. Die Ausbeute an reinem Ester betrug über 58% der theoretischen.

Die Zahlen der Elementaranalyse und der Methoxylbestimmung stimmen mit den theoretisch geforderten vollkommen überein:

I. 0·2047 *g* Substanz gaben 0·4618 *g* Kohlensäure und 0·1003 *g* Wasser.

II. 0·1798 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·3140 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_4N.COOCH_3$
	I.	II.	
C	61·52	—	61·31
H	5·42	—	5·11
OCH_3	—	23·03	22·62

Der Ester lässt sich auch bei gewöhnlichem Drucke unter minimaler Verfärbung und Zersetzung destillieren, wie das die mit einer bei 207 bis 209° übergegangenen Partie ausgeführte Methoxylbestimmung bestätigt:

Digitized by Google

0·2038 *g* Destillat gaben nach Zeisel 0·3477 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4N.COOCH_3$
OCH_3	22·51	22·62

Trotz dieses Befundes ist die Destillation bei gewöhnlichem Drucke nicht zu empfehlen, weil, abgesehen von der Bräunung, auch der Geruch des Destillats nicht mehr rein aromatisch, an Krauseminzen erinnernd ist, wie der des reinen Esters. Es lässt sich vielmehr durch den Geruch die Anwesenheit von Pyridin deutlich nachweisen.

Der γ-Pyridinmonocarbonsäuremethylester erstarrt bei circa 1·5° (uncorr.) zu einer aus feinen, langen, weißen Nadeln bestehenden Krystallmasse; die zu Büscheln vereinigten Nadeln schmelzen dann bei circa 8·5° (uncorr.). Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Äther, Benzol löslich. An der Luft verfärbt er sich, während er im Dunkeln monatelang unverändert haltbar ist.

γ-Pyridinmonocarbonsäure.

Die Verseifung des γ-Pyridinmonocarbonsäureesters geht bei Anwendung von einer 4 bis 5%igen Lösung von Ätzkali glatt vor sich und ist in 1 bis 2 Stunden vollendet, wobei der aromatische Geruch des Esters verschwindet. Nach der Verseifung wurde die Lösung in der Siedehitze mit essigsaurem Kupfer gefällt und der Niederschlag, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so aus Wasser gewonnenen, zumeist sternförmig gruppierten Krystallnadeln zeigten den Schmelzpunkt von 310° (uncorr.). Die Elementaranalyse lieferte das folgende Resultat:

0·1974 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4209 *g* Kohlensäure und 0·0705 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_5H_4NCOOH
C.....	58·15	58·53
H.....	3·96	4·06

Digitized by Google

Schon der Schmelzpunkt und die Analyse sprechen für die Identität dieser Säure mit der Isonicotinsäure. Die Säure liefert übrigens mit Bleizucker keinen Niederschlag und auch Eisenchlorid ruft in der Lösung keine Färbung hervor. Um aber die Identität sicher nachzuweisen, bediente ich mich des charakteristischen Platindoppelsalzes, welches auf gewöhnliche Weise in großen Krystallen erhalten werden kann. Das aus prachtvollen orangegelben Krystallen bestehende Salz enthält zwei Molecüle Krystallwasser, welche bei 110 bis 115° vollständig entweichen.

0·3680 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 115° 0·0194 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5NO_2)_2.2HCl.PtCl_4+2H_2O$
H_2O	5·27	5·21

Die ausgeführte Platinbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·2493 *g* wasserfreie Substanz hinterlassen nach dem Glühen 0·0739 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_6H_5NO_2.HCl)+PtCl_4$
Pt.....	29·64	29·77

Die beiden Analysen bestätigen die Formel: $(C_6H_5NO_2)_2.2HCl.PtCl_4+2H_2O$, wie sie bei der γ-Pyridincarbonsäure beobachtet wurde. Die krystallographische Bestimmung des salzsauren Platindoppelsalzes der Isonicotinsäure, die Herr Hofrath v. Lang auszuführen die Güte hatte, bewies zum Überflusse, dass das Salz mit dem Platindoppelsalze der γ-Pyridincarbonsäure identisch ist. Er berichtet darüber Folgendes:

»Die Messungen an den mir übergebenen Krystallen stimmen vollkommen mit den Angaben Brezinas für salzsaures Platinchlorid-Isonicotinsäure.[1] Es wurden an den

[1] Sitzungsber. der Wiener Akad., II. Abth., Bd. LXXX (1879), S. 5853.

Digitized by Google

Krystallen die Form (011) und die Fläche ($\bar{2}\bar{1}1$) gefunden, welche von Brezina nicht angegeben sind«.

Chlorhydrat des Isonicotinsäuremethylesters.

Analog den Verbindungen der Nicotin- und Picolinsäure habe ich auch hier einige dargestellt, um eine Parallele zwischen diesen Säuren ziehen zu können. So gibt der Isonicotinsäuremethylester eine schön krystallisierte Salzsäureverbindung, wenn man den Ester, in wenig Wasser gelöst, mit concentrierter Salzsäure vermischt, im Vacuum über Calciumoxyd und concentrierter Schwefelsäure stehen lässt; es entstehen große weiße Krystalltafeln und Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehältigem Wasser als analysenrein betrachtet werden können. Sie zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich bei 257° (uncorr.). Die directe Halogenbestimmung der bei 100° getrockneten Verbindung ergab das folgende Resultat:

0·2440 *g* Substanz gaben 0·2057 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4NCOOCH_3+HCl$
Cl	20·30	20·24

Chlorplatinat des Isonicotinsäuremethylesters.

Dasselbe wird erhalten, wenn eine wässerige Lösung der Salzsäureverbindung des Isonicotinsäuremethylesters nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit einer concentrierten Lösung (1 : 4) von Platinchlorid vermischt wird, oder der Ester mit der circa gleichen Menge Wasser und der doppelten Menge concentrierter Salzsäure versetzt, und ihm etwas über die berechnete Menge einer Platinchloridlösung hinzugefügt wird; kühlt man dabei das Gemisch auf etwa 0° ab, so schießen schon nach kurzer Zeit lange nadelförmige Krystalle, zu Büscheln vereinigt, hervor, die sich im Vacuum noch vermehren. Die aus salzsäurehältigem Methylalkohol umkrystallisierten, prachtvoll glänzenden, orangerothen Nadeln zeigen den Schmelzpunkt von 174 bis 175°

Digitized by Google

(uncorr.). Die Platin- und Methoxylbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz lieferte Zahlen, die mit der Formel

$$2(C_5H_4NCOOCH_3 . HCl) + PtCl_4$$

im besten Einklange stehen:

I. 0·3006 *g* Substanz lieferten 0·0851 *g* Platin.
II. 0·3276 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2282 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_4Cl_6Pt$
	I.	II.	
Pt	28·31	—	28·55
OCH_3	—	9·19	9·04

Jodmethyladditionsproduct des Isonicotinsäuremethylesters.

Wie bei den Äthylestern der Nicotinsäure,[1] Picolinsäure[2] und Isonicotinsäure,[3] kann man die directe Anlagerung von Jodmethyl an das Stickstoffatom auch bei dem Methylester der Isonicotinsäure erzielen. Vermischt man unter Eiskühlung den Ester mit einem Überschusse von Jodmethyl, so scheiden sich aus der weinroth gewordenen Lösung plötzlich kleine ziegelrothe Krystalle aus, die, eine ziemlich feste Kruste bildend, an der Gefäßwand haften und sich auch nach weiterer Zugabe von Jodmethyl nicht auflösen. Wird nun das Reactionsproduct einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt, hierauf das überschüssige Jodmethyl vollständig abdestilliert, so hinterbleibt ein ziegelrothes Krystallmehl, welches mit Wasser leicht eine schwachgelbe, opalisierende Lösung gibt. Das aus Wasser einigemal umkrystallisierte Jodmethyladditionsproduct bildet prachtvolle, scharlachrothe, lange Krystallnadeln und Prismen, die bei 179° (uncorr.) sich bräunen und bei 183 bis 184° (uncorr.) total zersetzen. Die directe Jodbestimmung und die Elementaranalyse der im Vacuum getrockneten Substanz gaben der Annahme entsprechende Zahlen:

[1] Monatshefte für Chemie (1895), XVI, S. 49.
[2] Monatshefte für Chemie (1894), XV, S. 168.
[3] Bertelsmann, Inaug.-Dissert. Basel, 1895, S. 34.

Digitized by Google

I. 0·2477 *g* Substanz gaben 0·2075 *g* Jodsilber.

II. 0·2319 *g* Substanz lieferten 0·2874 *g* Kohlensäure und 0·0762 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_4NCOOCH_3.J.CH_3$
	I.	II.	
J	45·27	—	45·52
C	—	33·79	34·41
H	—	3·65	3·58

Obige Formel wird auch durch die nach Herzig und Meyer[1] ausgeführte Bestimmung des Methyls am Stickstoff neben Methoxyl bestätigt.

0·2174 *g* getrocknete Substanz gaben:

I. bei der Methoxylbestimmung 0·1948 *g* Jodsilber;

II. bei der Methylbestimmung 0·1582 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für 1 CH_3
	I.	II.	
CH_3 als OCH_3	5·72	—	5·37
CH_3 als N.CH_3	—	4·64	

Isonicotinsäuremethylbetaïn.

Das Betaïn kann sowohl aus dem Jodmethyl-, als auch aus dem Chlormethyladditionsproducte des Isonicotinsäureesters dargestellt werden. Man schüttelt die wässerige Lösung der genannten Additionsproducte mit frischgefälltem, feuchtem Silberoxyd so lange, bis eine Reaction auf Halogen in der wässerigen Lösung negativ ausfällt, und behandelt das Filtrat warm mit Schwefelwasserstoff, weil, wie es scheint, das Betaïn etwas Silber in Lösung hält. Nach dem Einengen am Wasserbade wird nochmals filtriert und liefert die wässerige Lösung, im Vacuum abgedunstet, schöne, glänzende, lange Krystallnadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 264°

[1] Monatshefte für Chemie (1894), XV, S. 622.

Digitized by Google

(uncorr.) unter totaler Zersetzung schmolzen. Das Methylbetaïn krystallisiert mit einem Molecül Krystallwasser, das bei 105° vollkommen entweicht:

0·2573 *g* im Vacuum zur Constanz getrocknete Substanz verloren bei 105° 0·0296 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NO_2+H_2O$
H_2O.....	11·50	11·61

Das wasserfreie Betaïn ist äußerst hygroskopisch und kann infolge dessen nur in geschlossenen Gefäßen gewogen werden. Die Analyse der wasserfreien Substanz entspricht vollständig der Formel des Betaïns:

0·2277 *g* bei 105° getrocknetes Betaïn gaben 0·5145 *g* Kohlensäure und 0·1067 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NO_2$
C	61·62	61·31
H	5·20	5·11

Dass es sich hier wirklich um eine betaïnartige Verbindung handelt, wird durch die nach J. Herzig und H. Meyer[1] ausgeführte, combinierte Bestimmung des Methyls an Sauerstoff und Stickstoff bestätigt, da die erstere ganz negativ ausfiel, während die letztere die geforderte Zahl lieferte:

0·2058 *g* vacuumtrockene Substanz gaben bei der Methylbestimmung 0·3037 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	berechnet für $C_7H_7NO_2+H_2O$
CH_3 an N gebunden..	9·41	9·67

[1] Monatshefte für Chemie (1894), XV, S. 622.

Digitized by Google

Zur größeren Sicherheit wurde noch eine Analyse der wasserhältigen Substanz vorgenommen, welche folgendes Resultat lieferte:

0·2239 *g* vacuumtrockene Substanz gaben 0·4422 *g* Kohlensäure und 0·1196 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NO_2+H_2O$
C.....	53·86	54·19
H.....	5·93	5·81

Bertelsmann nimmt bei der Darstellung des Äthylbetaïns der Isonicotinsäure die intermediäre Bildung eines Silbersalzes des Äthoxylpyridylium-γ-carbonsäureäthylesters an,[1] ohne aber irgend einen Beweis für dessen Existenz zu erbringen. In dem Falle des Methylbetaïns war die Ausscheidung von Schwefelsilber beim Einleiten von Schwefelwasserstoff so gering, dass ich aus diesem Grunde das Vorhandensein eines ähnlich constituierten Salzes für nicht wahrscheinlich halten kann.

Das Methylbetaïn gibt auch ein Platindoppelsalz, wenn man die wässerige Lösung des Betaïns mit einem kleinen Überschusse an Platinchloridlösung gemengt im Vacuum der Krystallisation überlässt. Nach 12 bis 15 Stunden schießen riesige, über 2 *cm* lange Krystallnadeln und große Tafeln aus der Lösung, die, von der Mutterlauge befreit, mit wenig Alkohol gewaschen, nach dem Umkrystallisieren prachtvolle orangerothe Tafeln und Nadeln liefern. Die Messung der Krystalle hatte Herr Hofrath v. Lang die Güte zu übernehmen, und berichtet hierüber Folgendes:

»Lange, glänzende Nadeln von licht gelbrother Färbung. Dieselben gehören dem triklinen Krystallsystem an. Außer den zur Längsrichtung parallelen Flächen (100), (010), ($\bar{1}$10), von denen die erste vorherrscht, wurden noch die Flächen (001), (101), (011), (1$\bar{1}$1) und (1$\bar{2}$1) beobachtet. Für die krystallographischen Elemente wurde gefunden:

[1] Bertelsmann, Inaug.-Dissert. Basel, 1895, S. 38.

Digitized by Google

$$a : b : c = 0{\cdot}7242 : 0{\cdot}8439 : 1$$
$$bc = 92° 20'$$
$$ca = 94° 56'$$
$$ab = 102° 14'.«$$

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen entsprechen den aus der Formel $(C_7H_7NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + H_2O$ berechneten:

I. 0·1986 *g* im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0·0553 *g* Platin.

II. 0·2042 *g* im Vacuum getrocknete Substanz verloren bei 110° 0·0054 *g* Wasser.

III. 0·2292 *g* im Vacuum getrocknete Substanz verloren bei 120° 0·0058 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{16}O_4N_2Cl_6Pt + H_2O$
	I.	II.	III.	
Pt	27·84	—	—	27·75
H_2O	—	2·64	2·53	2·55

0·2234 *g* bei 110° getrocknete, wasserfreie Substanz gaben nach dem Glühen 0·0634 *g* Platinrückstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_4N_2Cl_6Pt$
Pt	28·33	28·59

Isonicotinsäureamid.

Der Methylester der Isonicotinsäure lässt sich in ziemlich guter Ausbeute mit Hilfe von Ammoniak in das entsprechende Säureamid überführen. Zur Darstellung des Amides wurden 15 *g* Isonicotinsäuremethylester mit 60 cm^3 einer methylalkoholischen Ammoniaklösung, die bei —10° gesättigt war, 12 Stunden hindurch in einer Pfungst'schen Röhre einer Temperatur von 140 bis 150° ausgesetzt. Beim Öffnen der Röhre entweicht das überschüssige Ammoniak, und die gelbbraune Lösung

Digitized by Google

hinterließ nach dem Verdunsten am Wasserbade einen gelblichen Krystallkuchen. Dieser gab nach dem Entfärben mit Thierkohle als erste Ausscheidung eine geringe Menge von Krystallen, die bis 270° nicht schmolzen. Diese Fraction war wahrscheinlich Isonicotinsäure oder deren Ammonsalz, aber sie konnte leider wegen der geringen Menge nicht genau untersucht werden. Die überwiegende Menge aber bilden Krystallblättchen, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol constant bei 155·5 bis 156° (uncorr.)[1] schmelzen. Schöne, perlmutterglänzende Blättchen werden erhalten, wenn man die Substanz, in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit Benzol versetzt und ruhig der Krystallisation überlässt. Die Analyse ergab Werte, welche mit den aus der Formel $C_5H_4.N.CO.NH_2$ berechneten im Einklange stehen:

0·2159 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·4635 *g* Kohlensäure und 0·1006 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_6N_2O$
C	58·55	59·01
H	5·17	4·91

Zur Darstellung des γ-Amidopyridins aus dem Amid fehlte es mir an Material, so dass dieselbe unterbleiben musste.

Diese Arbeit war beim Tode meines hochverehrten Lehrers Prof. Weidel bereits vollendet, und die Publication derselben ist nur durch äußere Umstände verzögert worden.

Von der einschlägigen Dissertation von Bertelsmann habe ich erst nach der Vollendung der Arbeit erfahren.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Hofrath v. Lang für seine Liebenswürdigkeit meinen besten Dank ausdrücken zu dürfen.

[1] Bertelsmann gibt beim Amid einen Schmelzpunkt von 117° an. Ich habe mich überzeugt, dass auch mit wässerigem Ammoniak ein Amid entsteht, welches einen Schmelzpunkt von 155° besitzt.

Digitized by Google

Studien über die Halogenderivate der Phloroglucine

von

J. Herzig und **J. Pollak.**

II. Abhandlung:

Zur Kenntnis der Bromderivate der homologen Phloroglucine

von

Karl Rohm.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1900.)

Das Studium der Chlor- und Bromderivate des Phloroglucins durch Zincke und seine Schüler[1] hat sehr interessante, für die Constitution dieser Verbindungen wichtige Beobachtungen zu Tage gefördert. In dem Momente, als man die Darstellung der homologen Phloroglucine kennen gelernt hatte, war es ziemlich naheliegend, auch die Halogenderivate dieser Verbindungen genauer zu untersuchen. In der That hat Schneider[2] nachweisen können, dass die Einwirkung von Chlor auf die Phloroglucine bei Anwesenheit von Tetrachlorkohlenstoff ziemlich normal verläuft, insoferne als er aus Mono-, Di- und -Trimethylphloroglucin Pentachlormonomethyl-, Tetrachlordimethyl- und Trichlortrimethylphloroglucin erhalten hat. Diese Verbindungen ließen sich durch Reduction in Dichlormonomethyl-, Monochlordimethyl- und Trimethylphloroglucin umwandeln, so dass also Triketohexamethylenderivate

[1] Zincke und Kegel, B. XXII, 1467 und B. XXIII, 1706.

[2] M. XX, 403.

Digitized by Google

entstanden waren, welche sich bei der Reduction in Chlorderivate der tertiären Phloroglucine überführen ließen.

Bei der Bromierung in Eisessig waren bisher beim Phloroglucin und seinen Derivaten nur Tribromproducte hergestellt worden, welche sich allen Reactionen zufolge vom Phloroglucin als Trioxybenzol ableiten. Dasselbe Resultat konnte bei den homologen Phloroglucinen mit einiger Wahrscheinlichkeit vorausgesehen werden. In seiner mit großem experimentellem Geschick ausgeführten Arbeit über die Filixsäure hat Böhm[1] in der That aus dem Monomethylphloroglucin nur ein Dibromproduct erhalten.

Von diesem Gesichtspunkte aus war beim Trimethylphloroglucin unter gleichen Versuchsbedingungen gar keine Kernsubstitution zu erwarten und es war daher sehr interessant und merkwürdig, dass Böhm bei dem aus der Filixsäure erhaltenen Trimethylphloroglucin die Bildung eines Tribromderivates beobachten konnte. Er hat dieser Verbindung die Zusammensetzung $C_9H_{11}O_3Br_3$ zuerkannt, so dass hier eine theilweise Addition und theilweise Substitution von Brom stattgefunden hätte. Thatsächlich will er auch beim Hinzutröpfeln des Broms zu einer Suspension des Trimethylphloroglucins in Chloroform vorerst ein Verschwinden des Broms ohne jede Entwickelung weißer Dämpfe beobachtet haben.

Da die Auffassung Böhms in diesem Punkte ziemlich unwahrscheinlich schien und außerdem die Identität der homologen Phloroglucine aus der Filixsäure mit den synthetischen Verbindungen noch immer mit einer gewissen Reserve ausgesprochen war, so habe ich das systematische Studium der Einwirkung des Broms auf die homologen Phloroglucine in Eisessiglösung unternommen und will hier über die einschlägigen Versuche berichten.

Das Resultat meiner Untersuchung ist, kurz gesagt, Folgendes: Bei der Bromierung des Mono- und Dimethylphloroglucins in Eisessig bilden sich ganz normale Bromderivate der tertiären Form der Phloroglucine. Beim Trimethylphloroglucin konnte eine Addition von Brom nicht constatiert werden.

---

[1] A. *302*, 171.

Digitized by Google

Hingegen deuten alle Thatsachen darauf hin, dass hier die Bildung eines Tribromtrimethyltriketohexamethylens vorliegt. Außerdem scheint mir durch meine vergleichenden Versuche die Identität der Körper aus der Filixsäure mit den synthetisch erhaltenen homologen Phloroglucinen vollkommen sichergestellt.

I. Monomethylphloroglucin.

5 *g* Monomethylphloroglucin werden mit 30 bis 35 cm^3 Eisessig angerührt und dann langsam die in 20 cm^3 Eisessig vertheilte, theoretisch für die Bildung eines Dibromderivates erforderliche Menge Brom nebst einem kleinen Überschuss (im ganzen 12 *g*) unter Umschütteln hinzugefügt, wobei jede Erwärmung vermieden werden muss. Dann wird in Wasser geschüttet, wobei das Bromproduct in feinen, braunen Nadeln ausfällt. Dasselbe kann durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden. Wenn man mit Thierkohle kocht und am Heißfilter filtriert, so fällt das Bromproduct sofort in lichtbraunen Nadeln aus, welche einen unscharfen Schmelzpunkt von 112 bis 115° zeigen, und zwar tritt beim Schmelzen starke Braunfärbung und Zersetzung ein. Das in Alkohol und Eisessig leicht lösliche Bromderivat krystallisiert aus Benzol in feinen, lichtbraunen Nadeln aus, die den Schmelzpunkt von 132° bis 134° zeigen. Die Angaben, die Böhm bezüglich des aus Wasser umkrystallisierten Dibrommonomethylphloroglucins macht, sind folgende: »Das Bromid schmilzt krystallwasserhältig unscharf bei 120 bis 125°, krystallwasserfrei hingegen bei langsamem Erhitzen sehr scharf bei 137°, bei 132° wieder krystallinisch erstarrend«.

Mit Rücksicht auf die Differenz, die zwischen den Angaben Böhms und dem von mir gefundenen Schmelzpunkte liegt, wurde das aus Benzol umkrystallisierte Product, welches bei 132 bis 134° schmilzt, nochmals aus Wasser umkrystallisiert; es zeigte abermals unter starker Bräunung den Schmelzpunkt 110 bis 112°.

---

[1] A. *302*, 179.

Digitized by Google

Das durch Umkrystallisieren aus Wasser gewonnene Product enthält drei Molecüle Krystallwasser. Der Versuch, die Krystallwasserbestimmung durch Trocknen bei 100° vorzunehmen, misslang. Es war zwar eine Gewichtsabnahme zu bemerken, doch konnte keine Constanz erreicht werden. Auch trat nach einiger Zeit Braunfärbung ein, so dass anzunehmen ist, dass das Bromproduct sich bei 100° langsam zersetzt.

Der Versuch wurde mit besserem Erfolge im Vacuum wiederholt.

0·5268 *g* Substanz verloren 0·0806 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_2CH_3(OH)_3+3H_2O$
H_2O	15·30	15·34

Da die Bromverbindung ein wenig zersetzlich schien, und deshalb nie rein weiß zu erhalten war, wurde auf die Analyse derselben verzichtet, zumal da in der Acetylverbindung ein schön krystallisiertes Derivat vorlag.

Acetylproduct.

Im Vacuum getrocknete Substanz wurde mit Essigsäureanhydrid durch einstündiges Kochen acetyliert. Der Schmelzpunkt des rohen, nach dem Eingießen in Wasser erhaltenen Productes war 151°, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 166°.

Die vorgenommenen Analysen stimmen auf das zu erwartende Triacetyldibrommonomethylphloroglucin.

Die Analyse wurde mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommen.

I. 0·2012 *g* Substanz gaben 0·2735 *g* Kohlensäure und 0·0502 *g* Wasser.
II. 0·4198 *g* Substanz gaben 0·3691 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6Br_2CH_3(OC_2H_3O)_3$
	I	II	
C	37·07	—	36·79
H	2·77	—	2·83
Br	—	37·41	37·73

Digitized by Google

Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Einwirkung von Anhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat.

Einwirkung verdünnter Alkalien.

Mit Rücksicht darauf, dass beim Tribromphloroglucin durch verdünnte Alkalien eine Abspaltung des Broms hervorgerufen wird, war es interessant zu beobachten, ob und wie weit diese Reaction auch beim Bromproducte des Monomethylphloroglucins vor sich geht.

Es hat sich in der That gezeigt, dass auch hier durch verdünnte Alkalien eine Abspaltung von Brom stattfindet und wurden je nach der Menge und Concentration der verwendeten Kalilauge und je nach der Zeitdauer des Erhitzens folgende Resultate erzielt:

a) Beim Bromproduct 47·80, respective 48·08% Brom statt 53·69%;
b) beim Acetylproduct desselben 31·27 und 33·34% statt 37·73%.

Daraus geht hervor, dass beide Bromatome abgespalten werden, dass aber die Abspaltung nicht so glatt und quantitativ vor sich geht, wie beim Tribromphloroglucin.

Die bei dieser Reaction, sowie bei der Einwirkung von Natriumäthylat auftretenden Zersetzungsproducte konnten nicht in reinem Zustande isoliert werden.

Reduction des Bromproductes.

Nach dem von M. Schneider[1] angegebenen Verfahren wurden 1·8 *g* Dibrommonomethylphloroglucin zu reducieren versucht.

In eine in der Kälte stark übersättigte Lösung von Zinnchlorür in 30 cm^3 einer im Verhältnisse 1 : 5 verdünnten Essigsäure wird unter Abkühlung die feingepulverte Substanz eingetragen, 6 Stunden stehen gelassen, abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen. Der Rückstand (1·3 *g*) hatte nach dem

[1] M. XX, 407.

Digitized by Google

Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt von ungefähr 112°, welcher dem des krystallwasserhältigen Bromproductes des Monomethylphloroglucins entspricht, so dass also anzunehmen war, dass keine Veränderung eingetreten sei. Um dies zu constatieren, wurde die Substanz im Vacuum getrocknet und dann acetyliert. Der Schmelzpunkt des nicht umkrystallisierten Productes (1·2 *g*) war 165°, was mit dem Schmelzpunkte des Triacetyldibrommonomethylphloroglucins vollständig übereinstimmt.

Es ist also keine Reduction des Dibrommonomethylphloroglucins eingetreten und es hat sich somit als ein echtes Substitutionsproduct des Monomethylphloroglucins nach Art des Tribromphloroglucins und des Dichlormonomethylphloroglucins erwiesen.

II. Dimethylphloroglucin.

10 *g* Dimethylphloroglucin wurden in 35 *cm*³ Eisessig gelöst und dann die auf 1 Molecül berechnete Menge Brom (11 *g*) unter Umschütteln langsam unter Vermeidung von Erwärmung zugesetzt; das Brom war in 20 *cm*³ Eisessig gelöst. Beim Eintragen in Wasser scheidet sich das Bromproduct in feinen, braunen Nadeln aus.

Auch hier wurde, aus demselben Grunde wie beim Bromproducte des Monomethylphloroglucins, auf die Analyse verzichtet.

Acetylproduct.

Im Vacuum getrocknetes Monobromdimethylphloroglucin wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ebenso wie das Bromproduct des Monomethylphloroglucins acetyliert. Nach dem Eingießen in Wasser schieden sich Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei 166° lag. Derselbe wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 168° constant gefunden.

Die mit diesem Producte vorgenommenen Analysen gaben Resultate, die auf ein Triacetylmonobromdimethylphloroglucin stimmen.

Die Substanz wurde vor der Analyse bei 100° zur Gewichtsconstanz gebracht.

Digitized by Google

I. 0·2284 *g* Substanz gaben 0·3922 *g* Kohlensäure und 0·0830 *g* Wasser.
II. 0·5199 *g* Substanz gaben 0·2740 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6Br(CH_3)_2.(OC_2H_3O)_3$
	I	II	
C	46·83	—	46·80
H	4·04	—	4·18
Br	—	22·43	22·28

Einwirkung verdünnter Alkalien.

Die Einwirkung von verdünnter alkoholischer Kalilauge wurde hier unter Anwendung der Verhältnisse, die beim Monomethylphloroglucin die besten Resultate gegeben hatten, bloß beim Acetylproduct versucht.

Ich erhielt an Stelle der theoretisch erforderlichen 22·28% bloß 20·59% Brom.

Aus diesem Resultate kann man entnehmen, dass auch beim Monobromdimethylphloroglucin das Brom durch Alkalien abgespalten werden kann. Die Zersetzungsproducte konnten jedoch hier ebensowenig wie beim Monomethylphloroglucin isoliert werden.

III. Trimethylphloroglucin.

Wie bereits erwähnt, wäre beim Trimethylphloroglucin, falls sich dasselbe bei der Bromierung in Eisessig analog dem Monomethylphloroglucin, welches ein Dibromderivat, und dem Dimethylphloroglucin, welches ein Monobromderivat gibt, verhalten würde, gar keine Bromsubstitution zu erwarten. Indessen gibt Böhm[1] an, dass sich auch das Trimethylphloroglucin bromieren lässt, indem drei Bromatome in dasselbe eintreten. Dasselbe Resultat konnte auch ich bei meinen einschlägigen Versuchen beobachten.

Vor der Bromierung wurde das Trimethylphloroglucin, welches mit drei Molecülen Krystallwasser krystallisiert, im Vacuum von demselben befreit und das verwendete Brom vorher sorgfältig getrocknet.

[1] L. c.

Digitized by Google

10 *g* fein verriebenes Trimethylphloroglucin werden in 50 cm^3 Eisessig aufgenommen und dazu die für drei Molecüle berechnete Menge Brom nebst einem kleinen Überschusse (29 *g*) in 30 cm^3 Eisessig gelöst, langsam unter Umschüttteln zugesetzt, wobei darauf zu sehen ist, dass keine Erwärmung eintritt. Wenn man die Lösung im Vacuum über Kalk stehen lässt, so fallen nach längerer Zeit sehr schön ausgebildete, schwach grünlich gefärbte Krystalle aus. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhält man feine, weiße Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 88° liegt.

Herr Hofrath v. Lang, der die Liebenswürdigkeit hatte, die Messung der direct aus Eisessig ausgefallenen Krystalle vorzunehmen, berichtet über ihre Krystallform Folgendes:

»Die Krystalle, welche in das monokline System gehören, sind lange Prismen (110), deren stumpfe Seitenkanten durch die Flächen (100) gerade abgeschnitten sind, während die spitzen Kanten durch die Flächen des Prismas (120) zugespitzt werden. Hiebei sind die Flächen (100) schmal, die Flächen (120) aber gar nur haarbreit. Die Enden der Prismen sind durch die Flächen (001), ($\bar{2}01$), (011) gebildet. Da alle Flächen gut spiegeln, konnten die krystallographischen Elemente mit Sicherheit ermittelt werden. Dieselben sind:

$$a : b : c = 0{\cdot}9911 : 1 : 1{\cdot}5732$$

$$ac = 107° 57'«.$$

Bei dem Versuche, durch theilweises Abdestillieren des Eisessigs das noch gelöste Bromproduct zu erhalten, färbte sich die Lösung rasch dunkel und es schied sich im Vacuum eine sehr geringe Menge eines dunkelgefärbten, schmierigen Körpers aus. Auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol bleibt ein ziemlich beträchtlicher Theil des Bromproductes in der Lauge zurück und lässt sich daraus nur schlecht wiedergewinnen.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgendes Resultat:

I. 0·2156 *g* im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·2089 *g* Kohlensäure und 0·0399 *g* Wasser.

II. 0·4226 *g* Substanz gaben 0·5854 *g* Bromsilber.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	*a)* $C_9H_{11}Br_3O_3$	*b)* $C_9H_9Br_3O_3$
C	26·43	—	26·53	26·66
H	2·05	—	2·70	2·22
Br	—	58·95	58·97	59·26

Wie aus dieser Zusammenstellung ersehen werden kann, sind die geforderten Zahlen für den Brom- und Kohlenstoffgehalt bei der Formel von Böhm *(a)* und der von mir aufgestellten *(b)* nahezu gleich. Eine größere Differenz ergibt sich beim Gehalte an Wasserstoff und hier stimmen auch die analytischen Daten mit der von mir aufgestellten Formel besser überein.

Entsprechend seiner Annahme, dass beim Bromieren des Trimethylphloroglucins theils Addition und theils Substitution des Broms eintritt, will Böhm die Beobachtung gemacht haben, dass anfänglich das zugesetzte Brom verbraucht wird, ohne dass eine Entwickelung von Bromwasserstoff erkennbar wäre. Diese Beobachtung kann ich aber nicht bestätigen. Es trat vielmehr sofort beim Hinzufügen des Broms zu der essigsauren Lösung des Trimethylphloroglucins eine ziemlich heftige Entwickelung von weißen Dämpfen auf.

Zur genaueren Constatierung meiner Beobachtung wurde ein Bromierungsversuch in Tetrachlorkohlenstoff auf folgende Weise durchgeführt:

6·6 *g* vollständig im Vacuum getrockneten Trimethylphloroglucins wurden in einer Schütteiflasche in 30 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff vertheilt, das vorher gut getrocknete Brom wurde in ein Tropfglas eingewogen und dann tropfenweise zu der Tetrachlorkohlenstofflösung hinzugefügt. Die Addition zweier Bromatome würde 6·28 *g* Brom verlangen. Es war indessen schon bei Zusatz von 0·4 *g* Brom ein deutliches Rauchen wahrnehmbar, welches bei 1·3 *g* Brom sehr stark wurde. Bei weiterem Hinzufügen von Brom gieng die Gasentwickelung geradezu stürmisch vor sich.

Spricht schon diese Thatsache gegen die Auffassung von Böhm, so zeigt außerdem das Tribromtrimethylphloroglucin

Digitized by Google

bei allen mit demselben vorgenommenen Versuchen in Bezug auf alle drei Bromatome ein vollständig gleichartiges Verhalten, was wieder nur mit der Constitution als Triketotribromderivat in Übereinstimmung zu bringen ist.

Reduction.

Während das Dibrommonomethylphloroglucin bei der Reduction mit Zinnchlorür und Essigsäure nicht verändert wird, zeigt das Tribromtrimethylphloroglucin ein Verhalten, welches dem des von Schneider hergestellten Trichlortrimethylphloroglucins vollständig analog ist. Das Tribromtrimethylphloroglucin wird nämlich bei der Reduction mit Zinnchlorür und Essigsäure ebenfalls zu Trimethylphloroglucin reduciert, was aus folgendem Versuche hervorgeht.

Zu einer in der Kälte stark übersättigten Lösung von Zinnchlorür in verdünnter Essigsäure (1 : 5) wurde das feingepulverte Tribromtrimethylphloroglucin langsam unter Kühlung zugesetzt und das Ganze 12 Stunden stehen gelassen. Die Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und der ätherische Extract so lange mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende mit Schwefelwasserstoff keine Zinnreaction mehr gab. Hierauf wurde der Äther abdestilliert und es fielen kleine, farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 179 bis 181° aus. Dadurch war die Reduction zu Trimethylphloroglucin erwiesen. Die Identität der Krystalle mit Trimethylphloroglucin wurde übrigens außerdem durch Überführung in das Bromproduct vom Schmelzpunkte 87° bis 88° constatiert.

Einwirkung verdünnter Alkalien.

In weiterer Verfolgung der beim Monomethyl- und Dimethylphloroglucin vorgenommenen Versuche wurde auch beim Bromproducte des Trimethylphloroglucins die Einwirkung von verdünnter alkoholischer Lauge versucht. Es hat sich herausgestellt, dass die Zersetzung bereits in der Kälte vollständig quantitativ vor sich geht.

0·5071 *g* trockenen Trimethylphloroglucins wurden in Alkohol in der Kälte vollständig gelöst. Zu dieser alkoholischen

Digitized by Google

Lösung kam ein starker Überschuss einer 9procentigen halogenfreien Kalilauge. Es trat beim Hinzufügen der Lauge eine dunkelbraune Färbung auf, die jedoch sofort einer rein gelben Platz machte. Schon in diesem Stadium lässt sich eine bedeutende Menge Bromkalium in der Lösung nachweisen. Die Lösung wurde aber zur größeren Vorsicht 5 Stunden stehen gelassen, stark mit Wasser verdünnt, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat das Brom gefällt.

Es wurden 0·6998 *g* Bromsilber erhalten.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_3(CH_3)_3O_3$
Br.....	58·72	59·26

Es ist also eine vollständige Abspaltung aller drei Bromatome eingetreten.

Die Untersuchung der bei dieser glatten Reaction auftretenden Zersetzungsproducte soll fortgesetzt werden.

Acetylierung.

Alle bisher beschriebenen Reactionen deuten darauf hin, dass das Tribromtrimethylphloroglucin eine Triketoverbindung ist und man konnte daher demzufolge ein Acetylderivat desselben nicht erwarten.

In der That lässt sich in der Kälte auch bei längerer Einwirkung keine Bildung eines Acetylderivates nachweisen.

5 *g* Tribromtrimethylphloroglucin wurden in einem Kolben mit 50 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen, worauf nach einiger Zeit Lösung eintrat. Nach 2 Stunden wurden 10 cm^3 der Lösung in Wasser gegossen und dies nach je einer Stunde mit je 10 cm^3 der Lösung wiederholt. Es trat in allen fünf Partien schnell Krystallisation ein und hatten dieselben folgende Schmelzpunkte:

I. 85°, II. 86 bis 88°, III. 87°, IV. 86 bis 87°, V. 87 bis 88°.

Alle diese Partien wurden vereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert, worauf sie dann den Schmelzpunkt 87 bis 88° hatten.

Digitized by Google

Anders verhält es sich, wenn man in der Hitze arbeitet. Es tritt in diesem Falle vollständige Entbromung ein und man gelangt zu dem von Weidel und Wenzel[1] beschriebenen Triacetyltrimethylphloroglucin.

5 *g* Tribromtrimethylphloroglucin wurden mit 50 cm^3 Essigsäureanhydrid ohne Anwendung von Natriumacetat 4 Stunden lang gekocht und dann in Wasser gegossen. Nach längerer Zeit scheidet sich eine krystallinische Masse ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt von 161 bis 162° hat. Die Krystalle erwiesen sich bei einem quantitativ durchgeführten Versuche als bromfrei.

Obzwar schon aus diesem Umstande und aus dem Schmelzpunkte hervorgeht, dass sich das Acetylproduct des Trimethylphloroglucins gebildet hat, wurde zur sicheren Constatierung eine Elementaranalyse dieses Productes vorgenommen, welche folgendes Ergebnis lieferte:

0·1896 *g* Substanz gaben 0·4235 *g* Kohlensäure und 0·1064 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_3(OC_2H_3O)_3$
C	60·92	61·22
H	6·23	6·12

Wenn man bloß 1 Stunde erhitzt, so erhält man nach dem Eingießen in Wasser keine Krystalle, sondern es scheidet sich eine zähe Masse aus, aus der man aber nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol das Product vom Schmelzpunkte 161 bis 162° bekommen kann.

Das Verhalten des Tribromtrimethylphloroglucins beim Acetylieren erinnert an die Beobachtung von Herzig und Zeisel beim Dibromtetraäthylphloroglucin, welches beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid Monobromacetyltetraäthylphloroglucin liefert. In beiden Fällen wird genau so viel Brom abgespalten, als zur Bildung des Acetylderivates nothwendig erscheint. Nicht unerwähnt soll bleiben, dass die Reaction sich

[1] M. XX, 264.

Digitized by Google

auch sehr glatt und einfach erklären lässt, wenn man sowohl das Tribromtrimethyl-, als auch das Dibromtetraäthylphloroglucin nach Benedikt als Bromoxylderivate auffasst.

Über den Mechanismus der Reaction zwischen Bromproduct und Anhydrid will ich mich jetzt noch nicht äußern, da verschiedene Möglichkeiten vorliegen, welche experimentell erst geprüft werden müssten.

IV. Monomethyläther des Trimethylphloroglucins.

Im Hinblicke darauf, dass sich das Trimethylphloroglucin bei der Bromierung wie eine Triketoverbindung verhalten hat, war es von Interesse, die Einwirkung von Brom auf den bereits bekannten, von Weidel und Wenzel[1] hergestellten Monomethyläther desselben zu studieren. Es wäre zu erwarten gewesen, dass eine Dibromverbindung entsteht. Indessen ergab sich die für die Alkyläther des Phloroglucins und seiner Homologen bis jetzt einzig dastehende Thatsache, dass beim Bromieren des Monomethyläthers des Trimethylphloroglucins die Methylgruppe abgespalten wird, trotzdem sich die Flüssigkeit absolut nicht erwärmt hat und sogar unter Kühlung gearbeitet wurde. Man erhält als Reactionsproduct das bei der Bromierung des Trimethylphloroglucins selbst beschriebene Tribromtrimethylphloroglucin.

10 *g* des Äthers wurden in 70 *cm*³ Eisessig mit etwas mehr als der für drei Molecüle berechneten Menge Brom (27 *g*), in 30 *cm*³ Eisessig gelöst, unter Vermeidung jeder Erwärmung sehr langsam unter Kühlung versetzt, die Lösung hierauf im Vacuum über Kalk stehen gelassen. Es fielen Krystalle aus, die in ihrem äußeren Ansehen vollständig den bei der Bromierung des Trimethylphloroglucins erhaltenen glichen. Der Schmelzpunkt derselben war 86°, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 87 bis 88°.

Die Vermuthung, dass man es hier mit dem bereits bekannten Tribromtrimethylphloroglucin zu thun habe, wurde durch die mit diesem Producte vorgenommene Brombestimmung vollkommen bestätigt.

---

[1] M. XX, 264.

Digitized by Google

0·4776 *g* Substanz gaben 0·6627 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		a) $C_9H_9O_3Br_3$	*b)* $C_{10}H_{12}O_3Br_2$
Br.....	59·05	59·26	47·06

Eine Methoxylbestimmung, die mit 0·1876 *g* dieses Bromproductes vorgenommen wurde, verlief vollkommen negativ.

Bei einem zweiten Versuche erhielt ich aus 5·14 *g* Äther im ganzen 9·91 *g* Tribromtrimethylphloroglucin, was einer Ausbeute von 86·6% des verwendeten Äthers entspricht.

Die für die Erklärung dieser Reaction naheliegende Annahme, dass die sich bei der Substitution entwickelnde Bromwasserstoffsäure verseifend wirkt, ist meiner Ansicht nach nicht gut anwendbar, zumal da man bisher bei den zahlreichen Bromierungsversuchen der Alkyläther des Phloroglucins und seiner Homologen derartige Verseifungen nicht beobachten konnte. Es scheint nicht unmöglich, dass die Abspaltung von Bromalkyl ohne Mithilfe der Bromwasserstoffsäure vor sich geht und dass in diesem Falle gerade primär Bromaddition stattfindet. Die Deutung dieses Vorganges muss einer späteren Zeit vorbehalten bleiben, da weitere Versuche wegen Mangels an Material nicht angestellt werden konnten.

Es sei mir zum Schlusse gestattet, Herrn Hofrath v. Lang für seine Liebenswürdigkeit meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Digitized by Google

Seite

Ternájgó L., Über eine neue Darstellungsweise der γ-Pyridincarbonsäure und über einige Derivate derselben 355

Herzig J., *Pollak J.* und *Rohm K.*, Studien über die Halogenderivate der Phloroglucine. (II. Abhandlung.) Zur Kenntnis der Bromderivate der homologen Phloroglucine 370

Preis des ganzen Heftes: 3 K 40 h = 3 Mk. 40 Pfg.

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark

Digitized by Google

SFL
132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIX. BAND. V. UND VI. HEFT.

JAHRGANG 1900. — MAI UND JUNI.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 6 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1900.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 5. und 6. Heftes Mai und Juni 1900 des CIX. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XII. Sitzung vom 3. Mai 1900: Übersicht 387

Skraup Zd. H., Copony H. und *Medanich G.*, Zur Constitution des β-Isocinchonins 390

— und *Zwerger R.*, Über α- und β-Isocinchonin 413

XIII. Sitzung vom 10. Mai 1900: Übersicht 442

XIV. Sitzung vom 17. Mai 1900: Übersicht 443

Bamberger M. und *Vischner E.*, Zur Kenntnis der Überwallungsharze. (VI. Abhandlung) 445

— und *Landsiedl A.*, Erythrit in *Trentepohlia Jolithus*. (Vorläufige Mittheilung) 452

Bleier O. und *Kohn L.*, Über die Moleculargröße und Dampfdichte des Schwefels. (I. Abhandlung.) (Mit 5 Textfiguren) . . . 455

XV. Sitzung vom 15. Juni 1900: Übersicht 503

Wegscheider R. Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. I. Abhandlung: Über die Veresterung der Nitroterephtalsäure I. (Mit 1 Textfigur) 506

— und *Bittner K.*, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. II. Abhandlung: Über die Veresterung der Brom- und der Oxyterephtalsäure 523

Cordier V., v., Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln. (II. Mittheilung) 540

XVI. Sitzung vom 21. Juni 1900: Übersicht 556

Schmalzhofer F. X., Über die Condensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd 558

Preis des ganzen Heftes: 2 K 90 h = 2 Mk. 90 Pfg.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIX. BAND. V. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

SEP 5 1901

XII. SITZUNG VOM 3. MAI 1900.

Erschienen: Denkschriften, 68. Band (1900). — Monatshefte für Chemie. Bd. 20, Register (1899); Bd. 21, Heft III (März 1900).

Von dem am 9. April d. J. in Innsbruck erfolgten Ableben des wirklichen Mitgliedes der philosophisch-historischen Classe, Herrn Hofrathes Dr. Friedrich Maassen, wurde bereits in der Gesammtsitzung vom 26. April Mittheilung gemacht und dem Beileide der Akademiker Ausdruck gegeben.

Der Secretär, Herr Hofrath Prof. V. v. Lang, legt eine Arbeit von Herrn Prof. Hans Gallasch in Prag vor, betitelt: »Die Construction der Isophoten an Kegelflächen zweiten Grades«.

Herr J. v. Pallich, Assistent am physikalischen Institute in Graz, übersendet folgende Mittheilung über eine einfache Modification des Wehnelt'schen Unterbrechers.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Zd. H. Skraup in Graz übersendet zwei im chemischen Institute der Universität Graz verfasste Abhandlungen:

1. »Über α- und β-Isocinchonin«, von Zd. H. Skraup und R. Zwerger.
2. »Zur Constitution des β-Isocinchonins«, von Zd. H. Skraup, mit experimentellen Beiträgen von H. Copony und G. Medanich.

Versiegelte Schreiben zur Wahrung der Priorität sind eingelaufen:

I. Von Herrn Emil Pilous in Wien, mit der Aufschrift »Neue Elektricitätsgewinnung unmittelbar aus Wärme«;

Digitized by Google

II. von Herrn Raimund Nimmführ in Wien, mit der Aufschrift: »Theorie und Beschreibung der neuen Einmann-Flugmaschine ‚Aërocykles'«;
III. von Herrn Victor Lederer in Reichenberg, mit der Aufschrift: »Kalender-Reform«.

Der Secretär nimmt die Eröffnung eines am 14. Juli 1898 von Herrn Dr. Ludwig Mach, dz. in Berlin, behufs Wahrung der Priorität hinterlegten Schreibens vor, dessen Inhalt folgende zwei Mittheilungen bilden:

I. »Über die Herstellung von Gläsern mit besonderen optischen Eigenschaften im elektrischen Schmelzofen«, von Dr. Ludwig Mach.
II. »Über die Herstellung schlieren- und blasenfreier Glasflüsse im Siemens'schen Ofen«, von Dr. Ludwig Mach.

Das w. M. Herr Prof. G. Ritter v. Escherich legt vor Heft 2/3 des II. Bandes der von den Akademien der Wissenschaften zu München und Wien und der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen herausgegebenen »Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Wiesner legt eine Abhandlung vor, betitelt: »Untersuchungen über den Lichtgenuss der Pflanzen im arktischen Gebiete« (Photometrische Untersuchungen auf pflanzenphysiologischem Gebiete. III.).

Das w. M. Herr Director Prof. F. Brauer legt folgende Mittheilung von stud. med. Josef Bischof vor, betitelt: »Vorläufige Charakteristik einiger neuen Gattungen von Muscarien«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. A. Lieben legt eine Arbeit von den Herren Otto Bleier und Leopold Kohn aus dem II. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien vor, betitelt: »Über die Moleculargröße und Dampfdichte des Schwefels«.

Digitized by Google

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Baratta M., Materiali per un catalogo dei fenomeni sismici avvenuti in Italia, II (1800—1872). Roma, 1897. 8°.

Foveau de Courmelles, Dr., L'Électricité et ses applications. Avec 42 figures dans le texte. Paris, 1900. 8°.

Königl. Akademie der Wissenschaften in Berlin, Geschichte der königl. preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Im Auftrage der Akademie bearbeitet von Adolf Harnack. I. Band, 1. und 2. Hälfte, II. Band, III. Band. Berlin, 1900. Groß 8°.

University of California, The international competition for the Phoebe Hearst architectural plan for the university of California.

Digitized by Google

Zur Constitution des β-Isocinchonins

von

Zd. H. Skraup,
w. M. k. Akad.

Mit experimentellen Beiträgen

von

H. Copony und **G. Medanich.**

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1900.)

In nachstehender Mittheilung werden Versuche beschrieben, welche den Zweck hatten, die Beziehungen zwischen β-Isocinchonin und dem gewöhnlichen Cinchonin festzustellen. Sie lehnen sich an die Untersuchungen, welche ich in Gemeinschaft mit R. Zwerger in derselben Richtung über α- und β-Isocinchonin veröffentliche, und ergänzen sie.

In den letzterwähnten wurde festgestellt, dass die beiden Basen, ebenso wie das Cinchonin, Jodwasserstoffsäure additionell aufnehmen, und dass die entstehenden Verbindungen untereinander und mit der aus Cinchonin identisch sind. Zu ganz ähnlichen Resultaten kam H. Copony für das Additionsproduct von β-Isocinchonin und Bromwasserstoff.

Wie ich in Gemeinschaft mit v. Konek festgestellt habe,[1] ist Cinchonin eine zweifach tertiäre Base, denn es liefert zwei isomere quaternäre Jodäthylverbindungen. Die eine, länger bekannte, bildet sich aus Cinchonin und Jodmethyl, die zweite aus jodwasserstoffsaurem Cinchonin und Jodmethyl als jodwasserstoffsaures Salz und wird aus diesem durch vorsichtigen

[1] Monatshefte für Chemie, 1894, 37.

Digitized by Google

Zusatz von Alkali abgeschieden. Die erste ist weiß und gegen Alkalien ziemlich beständig, die zweite gelb und wird von Alkalien sehr leicht durchgreifend zersetzt. Dasselbe Verhalten hat auch das β-*i*-Cinchonin. Denn, wie schon Jungfleisch und Léger angegeben haben, liefert es, mit Methyljodid erwärmt, ein weißes Jodmethylat, und ein zweites, gelbes bildet sich, wie H. Copony gefunden hat, aus dem jodwasserstoffsauren Salze und Jodmethyl. Das erste ist wieder recht beständig, das zweite aber sehr zersetzlich, so dass auf eine Analyse verzichtet werden musste.

Während sich das β-Isocinchonin in den erwähnten Richtungen dem Cinchonin ganz ähnlich zeigt, weicht es in anderen wesentlich ab.

Wie Zwerger und ich gefunden haben, kann mit den üblichen Reactionen weder im α-Isocinchonin, noch im β-Isocinchonin die Hydroxylgruppe nachgewiesen werden. Daraus kann aber nicht gefolgert werden, dass der Übergang von Cinchonin in α- oder β-Isocinchonin jenem von Cinchonin in Cinchonicin (Cinchotoxin) zu vergleichen ist, denn während letzteres nach den Untersuchungen von v. Miller und Rohde die Eigenschaften eines Ketons hat, indem es in ein Phenylhydrazon überführbar ist, gehen dem α-Isocinchonin, wie Zwerger gefunden hat, und dem β-Isocinchonin, wie Medanich beobachtete, diese Fähigkeit ab.

α- und β-Isocinchonin ähneln dem Cinchonin hinwieder darin, dass sie wie dieses die Eignung haben, in Form des sauren Sulfates in isomere Verbindungen überzugehen. Es zeigen sich aber auch hier bemerkenswerte Unterschiede.

Denn während das α-Isocinchonin, als saures Sulfat erhitzt, zum Theile in eine Base sich umlagert, welche die Ketoreaction gibt, der andere Theil aber zwar auch umgelagert wird, doch in eine Base übergeht, welcher Ketoneigenschaften abgehen, liegen die Verhältnisse beim β-Isocinchonin wieder anders Nach den Untersuchungen des Herrn Medanich wird dieses ungefähr ebenso leicht umgelagert wie α-Isocinchonin und Cinchonin, geht dabei aber vollständig in ein und dieselbe Base über, welche mit Phenylhydrazin nicht reagiert, also keine Ketoeigenschaften hat.

Digitized by Google

Das α-Isocinchonin ist daher dem Cinchonin insofern noch ähnlicher, als es durch Schmelzen des freien Sulfates zum Theile ketonisiert wird; das β-Isocinchonin, welches einer solchen Veränderung nicht fähig ist, weicht vom Cinchonin mehr ab. Dieser Unterschied lauft parallel der Bildung der Alkaloide, denn bei der Umlagerung von Cinchonin geht dieses leichter und vorerst in α-Isocinchonin und dieses dann erst in β-Isocinchonin über.

Die aus dem β-Isocinchonin durch Erhitzen erhaltene isomere Verbindung, die β-Pseudoisocinchonicin heißen soll, ist wie erwähnt keine Ketobase, denn sie bleibt, mit Phenylhydrazin erwärmt, vollständig unverändert. Dass aber eine erhebliche chemische Veränderung vorgefallen ist, zeigt sich an ihrem Verhalten gegen überschüssige Jodwasserstoffsäure beim Erwärmen. Wie schon erwähnt worden ist, nehmen α- und β-Isocinchonin 1 Molecül Jodwasserstoff additionell auf und scheiden sich in Form gut krystallisierter und in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslicher Salze $C_{19}H_{23}JN_2O.(HJ)_2$ ab, die sehr leicht rein darstellbar sind. Dieselbe oder doch eine sehr ähnliche additionelle Verbindung entsteht auch aus Allocinchonin; diese Reaction scheint also recht allgemein zu sein.

Das β-Pseudocinchonicin dafür gibt eine viel leichter lösliche und sehr zersetzliche Verbindung, deren Reindarstellung bisher wegen Mangel an Material unterbleiben musste, von der es aber ganz sicher ist, dass sie von dem aus Cinchonin, α- und β-Cinchonin darstellbaren »Trihydrojodcinchonin« $C_{19}H_{23}JN_2O.(HJ)_2$ verschieden ist.

Ein weiterer und der für die Constitutionsfrage bisher wichtigste Unterschied zwischen β-Isocinchonin und Cinchonin zeigt sich bei der Oxydation mit Chromsäure. Diese verlauft schon äußerlich sehr ähnlich, es entstehen aus beiden Basen Kohlensäure, Ameisensäure und Cinchoninsäure und je eine Verbindung der Formel $C_9H_{15}NO_2$. Die aus dem β-Isocinchonin ist daher von gleicher Zusammensetzung wie das aus Cinchonin entstehende Merochinen, in allen Eigenschaften von diesem aber so verschieden, dass eine Identität sicher auszuschließen ist. Damit ist festgestellt, dass die sogenannte

Digitized by Google

»zweite Hälfte« des Cinchonins verschieden ist von der des β-Isocinchonins, bei der Umlagerung des Cinchonins diese »zweite Hälfte« daher eine Veränderung erfahren haben muss.

Ob diese structurell oder nur geometrisch ist, muss vorläufig unentschieden bleiben, bis das »β-Isomerochinen«, wie die aus β-Isocinchonin bei der Oxydation entstehende Substanz heißen soll, besser wie bisher untersucht ist.

Darstellung von β-Isocinchonin.

Die Überführung von Cinchonin in β-Isocinchonin durch Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure, die O. Hesse mitgetheilt hat,[1] ist unter allen Darstellungsmethoden die weitaus bequemste, weil die Ausbeute die beste und die Reindarstellung sehr einfach ist. Man hat nur darauf Rücksicht zu nehmen, dass, wie Hesse auch schon angegeben hat, zuerst α-Isocinchonin entsteht und dieses erst allmählich in β-Isocinchonin übergeht.

Die Ausbeute ist bei höherer Temperatur ungefähr dieselbe wie bei niedriger, wenn in einer Operation kleinere Mengen, bis 15 *g* Cinchoninsulfat etwa, in Arbeit kommen, sinkt aber bei Operationen in größerem Maßstabe ($^1/_4$ *kg* Sulfat). Für rasche Beschaffung von β-Isocinchonin ist aber höhere Temperatur bequemer.

15 *g* Cinchoninbisulfat oder die äquivalente Menge Monosulfat werden in 60 cm^3 Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1·7 im kochenden Wasserbade gelöst, 40 Minuten erhitzt, sodann rasch abgekühlt und auf Eis geworfen.

Soll die Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, kann man viel größere Mengen auf einmal verarbeiten. Da Cinchonin oder seine Salze mit concentrierter Schwefelsäure Klumpen bilden, die dann schwer in Lösung gehen, vertheilt man in Eisessig.

Je 100 *g* Cinchoninsulfat (oder Bisulfat) werden mit 50 *g* Eisessig übergossen, wobei die Hauptmenge schon in der Kälte leicht in Lösung geht und unter Kühlung mit Wasser und Schütteln 500 *g* concentrierter Schwefelsäure zugesetzt. Unter

[1] Liebigs Annalen, 260, 213.

Digitized by Google

diesen Umständen erfolgt vollständige Lösung sehr leicht. Hierauf lässt man 24 Stunden stehen und wirft dann auf Eis.

In beiden Fällen ist die Weiterverarbeitung davon abhängig, ob neutrales Cinchoninsulfat, das bis 10% und darüber Cinchotin enthält, oder Cinchoninbisulfat, das nahezu cinchotinfrei ist, in Anwendung gekommen war.

Im letzteren Falle wird mit Ammoniak nahezu neutralisiert, dann mit Äther überschichtet, sodann stark überschüssiges Ammoniak zugefügt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherextracte werden abdestilliert und der Rückstand mit mäßig verdünnter (etwa fünffach N.) Salzsäure heiß bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wobei nach dem Abkühlen die überwiegende Hauptmenge des β-Isocinchonins als Chlorhydrat auskrystallisiert ist. Dieses wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos ablauft. Die Mutterlaugen und Waschwässer concentriert, geben nach ein bis zweitägigem Stehen eine zweite, geringere Krystallisation, etwa ein Zehntel der ersten. Einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser liefert sofort ganz reines Salz.

Ist man vom cinchotinhaltigen, sogenannten neutralen Cinchoninsalz $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4+2aq.$ ausgegangen, so wird das directe Ausschütteln mit Äther bei Verarbeitung größerer Mengen sehr unbequem, weil sich dabei das in Äther so gut wie unlösliche Cinchotin als feines Pulver abscheidet.

In diesem Falle ist es zweckmäßiger, wenn die durch Eis verdünnte und gekühlte Reactionsmasse mit Ammoniak ohneweiters ausgefällt wird, wobei harzige Klumpen ausfallen, die im wesentlichen ein Gemenge von β-Isocinchonin, Cinchotin und einer Sulfonsäure (oder Ätherschwefelsäure) des Cinchonins sind.

Diese löst man heiß im gleichen Gewichte Alkohol des angewendeten Cinchoninsalzes, fügt das halbe Gewicht Wasser und das halbe Gewicht NH_3 zu, wobei das Cinchotin als Krystallpulver ausfällt, von welchem nach dem Erkalten abgesaugt wird.

Vom Filtrate wird die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert; der Destillationsrückstand hat sodann ein Öl abgeschieden, das durch Schütteln mit Äther unter Zusatz von

Digitized by Google

stark überschüssigem Ammoniak in Lösung geht. Der Rückstand der Ätherauszüge wird sodann, wie früher beschrieben, auf β-Isocinchoninchlorhydrat verarbeitet.

Beim Ausschütteln mit Äther muss bei beiden Verfahren deshalb stark überschüssiges Ammoniak zugefügt werden, um zu verhindern, dass die Cinchoninsulfonsäure in jenen mit übergeht, wodurch die Krystallisation des β-Isocinchoninchlorhydrates beeinträchtigt, ja unter Umständen verhindert würde.

Die Ausbeute an β-Isocinchonin (aus dem Chlorhydrate berechnete freie Base), berechnet in Procenten auf in Arbeit gekommenes freies Cinchonin, betrug im günstigsten Falle (in der Kälte) 43%, im ungünstigsten Falle (Erhitzen) 26%.

Die Eigenschaften des β-Isocinchonins fand ich den Angaben von Hesse,[1] sowie von Jungfleisch und Léger entsprechend. Bei $t=20$ und $p=1{\cdot}02$ fand ich $(\alpha)_D=-54{\cdot}02°$, während Hesse bei $t=15$ und $p=1$ $(\alpha)_D$ mit $-53{\cdot}7$, Léger und Jungfleisch bei derselben Concentration $(\alpha)_D$ mit $-60{\cdot}1°$ angeben. Hervorgehoben sei noch, dass, während das α-Isocinchonin in derben großen Prismen aus trockenem Äther krystallisiert, aus demselben Lösungsmittel β-Isocinchonin stets in langen spröden Prismen oder Nadeln anschießt.

Die Mutterlaugen des β-Isocinchoninchlorhydrates, die nicht mehr krystallisieren, sind ziemlich beträchtlich; sie enthalten an Base fast die Hälfte vom Gewichte des als Chlorhydrat auskrystallisierten β-Isocinchonins.

Herr G. Medanich hat Mutterlaugen näher untersucht, welche bei Verarbeitung von wiederholt umkrystallisiertem Cinchoninbisulfat abfielen. Er hat zunächst gefunden, dass sie keine Ketobase enthalten, da Versuche, ein Phenylhydrazon zu erhalten, ohne Erfolg blieben.

Mit Quecksilberchlorid entsteht eine sehr reichliche Fällung, die, aus viel Wasser umkrystallisiert, in mikroskopischen sechsseitigen Täfelchen erscheint und bei 227 bis 229° schmilzt. Die Analyse gab Zahlen, die für eine Doppelverbindung der Formel $C_{19}H_{22}N_2O.(HCl)_2HgCl_2$ stimmen.

---

[1] Liebigs Annalen, 260, 215.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	35·73	35·78
H	3·76	3·99
Hg	31·34	31·08

Das Doppelsalz, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und eingedampft, lieferte ein krystallisierendes Chlorhydrat, das mit Jodkalium ein schwer lösliches Bijodhydrat gab (J berechnet 46·13, gefunden 45·93), und dieses mit Natronlauge zerlegt, ein Gemisch zweier Basen, von denen die eine, in Äther leicht lösliche bei etwa 122°, die sehr schwer lösliche bei etwa 236° schmolz.

Dieses Jodhydrat ließ sich bequemer direct aus den nicht krystallisierenden Mutterlaugen vom Chlorhydrate des β-Isocinchonins erhalten, indem diesen die 1 Molecül entsprechende Menge von concentrierter Salzsäure und etwas mehr als 2 Molecüle fein gepulvertes Jodkalium in der Wärme zugefügt wurde. Auch das so erhaltene Jodhydrat war nach dem Umkrystallisieren ein Gemisch der Salze der zwei schon erwähnten Basen.

Die in Äther leicht lösliche wurde nochmals in das saure Jodhydrat übergeführt und war dann als α-Isocinchonin zu erkennen. Sie zeigte nicht nur in Schmelzpunkt und Krystallform der freien Base, sondern auch sonst alle die charakteristischen Eigenschaften. So die Löslichkeit des sauren Jodhydrates in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, die bei der Substanz mit 1:84 ermittelt wurde, bei einem Vergleichspräparate mit 1:83.

Die in Äther schwer lösliche Base wurde in das neutrale Chlorhydrat verwandelt, welches mit etwa 2 Molecülen Wasser krystallisiert (gefunden 8·33%, berechnet 9·7%) und dann in das saure Jodhydrat, welches in Wasser sehr schwer löslich ist. Die aus diesem wieder abgeschiedene Base hatte den Schmelzpunkt 262 bis 263° und war gegen Kaliumpermanganat sehr beständig. Mit der zehnfachen rauchenden Jodwasserstoffsäure 5 Stunden erwärmt, liefert sie lediglich das saure Salz und addierte Jodwasserstoff nicht; sie ist demnach Cinchotin.

Aus den Mutterlaugen des direct erhaltenen Jodhydrates schied Natronlauge Basen ab, die gleichfalls in einen äther-

Digitized by Google

löslichen und einen ätherunlöslichen Theil zerlegt werden konnten, von denen der erstere wiederum im wesentlichen α-Isocinchonin, der zweite Cinchotin war.

Damit ist festgestellt, dass concentrierte Schwefelsäure das Cinchonin im wesentlichen nur in α- und β-Isocinchonin umlagert. Der Nachweis von Cinchotin zeigt aber auch, dass selbst durch öfteres Umkrystallisieren des Cinchoninbisulfates $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4$ die vollständige Entfernung von Cinchotin nicht gelingt, und es strenge genommen zweifelhaft ist, ob jemals ein Chemiker absolut reines Cinchonin in den Händen hatte.

Hydrobrom-β-Isocinchonin.

β-Isocinchonin addiert Jodwasserstoffsäure ganz so wie Cinchonin, und die entstehende additionelle Verbindung ist von der des Cinchonins so wenig unterschieden, dass Identität anzunehmen ist. Ganz dasselbe gilt auch von den Hydrobromverbindungen. Wird freies β-Isocinchonin mit dem zehnfachen Gewichte eines Gemisches von gleichen Theilen rauchender Bromwasserstoffsäure und solcher von constantem Siedepunkte übergossen, so tritt anfänglich Lösung und beim Erwärmen im Wasserbade allmählich wieder Krystallisation ein, die nach einigen Stunden sich nicht mehr vermehrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisieren dann ungefärbte, derbe, kurze Prismen, die krystallwasserfrei sind, in Alkohol schwer, leichter in Wasser löslich sind und bei 242° schmelzen.

0·2434 *g* gaben 0·2541 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{23}N_2OBr(HBr)_2$	Gefunden
Br	44·69	44·62

Wird das Salz mit Ammoniak zersetzt, so scheidet sich das Hydrobromid $C_{19}H_{23}BrN_2O$ ab, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 174° schmilzt. Hydrobromcinchonin schmilzt bei 175°, ein feingeriebenes Gemisch beider schmolz bei 174·3°, es sind beide Basen demnach als identisch anzusehen.

Überdies wurde festgestellt, dass Hydrobromcinchonin in 270, Hydrobrom-β-Isocinchonin in 250 Theilen kalten absoluten

Digitized by Google

Alkohol löslich ist und die freien bromwasserstoffsauren Salze von kaltem Wasser 57, beziehlich 60 (β-Isocinchonin) Theile brauchen.

Einwirkung von Methyljodid.

Jodmethyl-β-Isocinchonin, welches schon Jungfleisch und Léger beschrieben haben,[1] wird in guter Ausbeute erhalten, wenn die freie Base in der eben nöthigen Menge Holzgeist gelöst, mit der berechneten Menge Methyljodid vermischt und eine Stunde im Einschlussrohre bei Wasserbadwärme erhitzt wird. Die nach dem Erkalten ausgefallenen Krystalle werden wiederholt aus wässerigem Holzgeist umkrystallisiert.

Man erhält farblose Krystalle, die kein Krystallwasser enthalten.

0·2570 *g* gaben 0·1359 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$	Gefunden
J.....	29·09	28·58

Der Schmelzpunkt liegt bei 232·5°, während Jungfleisch und Léger 253 angeben.[1] Vermuthlich liegt ein Druckfehler vor.

Dieses Methyljodid ist eine quaternäre Verbindung von derselben Beständigkeit wie die durch directe Verbindung von Alkylhalogen und dem Cinchonin entstehenden quaternären Jodide.[2] In Wasser mit etwa der äquivalenten Menge von Soda heiß gelöst und zehn Minuten im Wasserbade erhitzt, krystallisiert es nach dem Erkalten fast vollständig wieder aus. Die Krystalle waren stark jodhältig und hatten den nahezu ungeänderten Schmelzpunkt von 234°.

Eine isomere Verbindung von viel geringerer Beständigkeit entsteht als Jodhydrat, wenn das jodwasserstoffsaure Salz sich mit Methyljodid verbindet.

β-Isocinchoninjodhydrat $C_{19}H_{22}N_2O.HJ+H_2O$ ist schon von Jungfleisch und Léger[1] beschrieben. Wir erhielten es

[1] Compt. rend., 106, 357.

[2] Skraup und v. Konek, Monatshefte für Chemie, 1894, 37.

Digitized by Google

durch Zusatz von überschüssigem Jodkali zur heißen wässerigen Lösung des Chlorhydrates in farblosen Nadeln, die in kaltem Wasser noch schwerer löslich sind wie das Chlorhydrat, denen aber dieses hartnäckig anhaftet und selbst durch mehrfaches Umkrystallisieren schwer zu entziehen ist.

Das Salz schmilzt bei 217°.

Die Darstellung dürfte durch Neutralisieren der in sehr verdünntem Weingeist gelösten Base mit Jodwasserstoffsäure sicher bequemer sein.

Bei Anlagerung von Jodmethyl an dieses Salz tritt leicht Verharzung ein und auch das Umkrystallisieren des Reactionsproductes hat einige Schwierigkeiten geboten.

In folgender Weise gelang die Darstellung am besten. 5 *g* des Jodhydrates wurden in einem Gemische von 6 cm^3 Methylalkohol und 4 cm^3 Chloroform gelöst, mit der berechneten Menge Methyljodid vermischt und im Einschlussrohre zwei Stunden im Wasserbade erhitzt. Sehr rasch tritt die Verfärbung in dunkelroth ein. Der Rohrinhalt wird in einer Schale zum Syrup gedampft und heiß in nicht zu wenig eines Gemisches von Alkohol und einigen Tropfen Wasser gelöst. Beim Erkalten fallen gelbe feine Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert werden, wobei das in Alkohol weit leichter lösliche unveränderte jodwasserstoffsaure β-Isocinchonin in den Mutterlaugen bleibt. Hingegen ist infolge annähernd gleicher Löslichkeit eine Trennung mit Wasser oder verdünntem Alkohol sehr schwierig.

Die mehrfach umkrystallisierte Substanz wird beim Erhitzen allmählich dunkelroth, sintert bei 190° und schmilzt bei 196°. Lufttrocken enthält sie $^1/_2$ Molecüle Krystallwasser.

In Alkohol und besonders in Wasser ist sie kalt schwierig, in der Hitze leicht löslich.

0·2130 *g* verloren bei 100° getrocknet 0·0038 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
$^1/_2$ Molecül H_2O ..	1·57	1·78

Digitized by Google

0·2087 *g* getrocknet gaben 0·1725 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HJ.CH_3J$	Gefunden
45·00	44·67

Dieses jodwasserstoffsaure β-Isocinchoninmethyljodid, wie diese Verbindung zum Unterschiede von dem vorher beschriebenen Jodmethyl-β-Isocinchonin genannt werden soll,[1] ist noch viel zersetzlicher wie die seinerzeit beschriebenen Verbindungen des Cinchonins, Cinchonidins und Chinins von analoger Constitution.[2] Es gelang nicht, die im Salze vorhandene basische Verbindung krystallisiert zu erhalten. Doch konnte der Nachweis geliefert werden, dass dieses ein quaternäres Jodid ist. Wird das feingepulverte Salz mit Sodalösung verrieben, so wandelt es sich in ein lichter gefärbtes, gelbes Öl um, das in Wasser und Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslich ist und nach dem Verdunsten amorph hinterbleibt. Es wird aber von überschüssiger Sodalösung schwierig aufgenommen und kann deshalb mit dieser gewaschen werden. Während nun das erste Filtrat sehr viel Jod enthält, ist in der Waschflüssigkeit sehr merklich weniger Jod enthalten, die Jodreaction in dem ungelöst gebliebenen Öle ist aber wieder sehr stark.

Und damit ist festgestellt, dass eine zweite quaternäre Jodverbindung vorliegt, dass das β-Isocinchonin also zwei isomere quaternäre Isomethylverbindungen gibt, es also geradeso wie Cinchonin etc. eine zweifach tertiäre Base ist. Demnach sind bei der Verwandlung von Cinchonin in β-Isocinchonin die Stickstoffbindungen nicht alteriert worden.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Entsprechend den Angaben von v. Miller und Rohde[3] wurde 1 *g* Base in 2 *cm*³ Essigsäure von 50% und 12 *cm*³ Wasser gelöst, 0·4 *cm*³ Phenylhydrazin zugefügt und die

[1] Über die Benennung siehe auch Skraup und v. Konek, Monatshefte für Chemie, 1894, 39.

[2] Ebenda, 40 u. ff.

[3] Berl. Ber., 27, 1187.

Digitized by Google

Mischung drei Stunden auf 60 bis 70° erwärmt. Weder beim Zusetzen des Phenylhydrazins noch während dem Erwärmen trat eine auffällige Färbung ein. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte wurde in etwas überschüssige Natronlauge eingetragen und die milchige Flüssigkeit von dem ausgefallenen Öle getrennt. Erstere mit Äther ausgeschüttelt, hinterließ geringe Mengen einer nach Phenylhydrazin riechenden Schmiere. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, dieser mit Ätzkali getrocknet und langsam verdunstet. Es schieden sich allmählich dem β-Isocinchonin sehr ähnliche, aber durch Phenylhydrazin verschmierte Krystalle ab. In alkoholischer Lösung mit Salzsäure neutralisiert, lieferten sie ein aus spröden und in Wasser schwer löslichen Nadeln bestehendes Salz, das, nach dem Umkrystallisieren mit Ammoniak zersetzt, eine Base vom Schmelzpunkte 126 bis 127°, demnach unverändertes β-Isocinchonin gibt. Phenylhydrazin ist somit auf β-Isocinchonin ebenso ohne Einwirkung wie auf Cinchonin.

Umlagerung durch Erhitzen des sauren Sulfates.

Cinchoninbisulfat $C_{19}H_{22}N_2O \cdot H_2SO_4$ geht beim Erhitzen auf etwa 140° bekanntlich in Cinchonicin über, das wie ein Keton mit Phenylhydrazin reagiert und vermuthlich identisch mit dem Cinchotoxin ist.

Da das β-Isocinchonin gleich wie das Cinchonin keinen Ketoncharakter hat, war es von Interesse, festzustellen, ob es als Sulfat erhitzt, sich dem Cinchonin gleich verhält und in ein Keton übergeht. Das saure Sulfat des β-Isocinchonins ist schon von O. Hesse[1] beschrieben. Man erhält es leicht, wenn das neutrale Chlorhydrat, als welches das β-Isocinchonin gewonnen wird, mit Äther und Wasser überschüttet, nach Zusatz von Ammoniak durch Schütteln zersetzt, der ätherische Extract abdestilliert und mit der doppelten Menge von verdünnter Schwefelsäure, die zur Neutralisation nöthig ist, vermischt wird. Man dampft bis zur Krystallisation ein, saugt nach dem Erkalten ab und verdrängt die Mutterlauge durch Alkohol, der in der Kälte schwierig löst. Beim Eindampfen der Laugen erhält man

[1] Liebigs Annalen, 260, 219.

Digitized by Google

weitere Krystallisationen. Durch Krystallisieren aus Alkohol erhält man die Substanz ganz rein und fast ohne Verlust. Das Salz ist in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem mäßig, in absolutem Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht löslich. Es bildet lange spröde Nadeln.

Der Krystallwassergehalt wurde etwas höher gefunden als von Hesse, welcher ihn mit vier Molecülen angibt.

I. 0·2779 *g*, bei 100° getrocknet, verloren 0·0482 *g*.
II. 0·2608 *g*, bei 100° getrocknet, verloren 0·0440 *g*.
III. 0·2345 *g*, bei 100° getrocknet, verloren 0·0400 *g*.

In 100 Theilen:

Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4+4^1/_2aq$	Gefunden		
	I	II	III
17·13	17·34	16·87	17·06

Für 4 Molecüle berechnet sich 15·52%. Hesse hat übrigens 16·34% gefunden, was für die wasserreichere Formel ebenso gut passt wie für seine wasserärmere.

0·2149 *g* Trockensubstanz gaben 0·1277 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

Berechnet	Gefunden
25·00	24·97

Zur Umlagerung wurde das Salz auf einem flachen Uhrglase zunächst eine halbe Stunde zur Vertreibung des Krystallwassers auf 110° erhitzt, sodann in einer halben Stunde die Temperatur auf 140° gesteigert. Die Substanz färbt sich hiebei schön gelbgrün und ist größtentheils geschmolzen und glasig geworden. Besondere Versuche haben gezeigt, dass die Umwandlung nach dieser Zeit schon vollständig ist.

Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Base durch Ammoniak frei gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der Ätherdestillation, mit Salzsäure neutralisiert, gibt, stark eingedampft, große derbe Krystalle, deren Mutterlaugen, successive eingedampft, ausschließlich dieselbe Krystallisation geben.

Die mit Äther wiederholt ausgeschüttelte Lösung enthält nur sehr geringe Mengen von organischer Substanz, das

Digitized by Google

α-Isocinchonin ist also ausschließlich in eine einzige Base verwandelt, während, wie gleichzeitig in Gemeinschaft mit R. Zwerger mitgetheilt wird, das α-Isocinchonin unter den gleichen Verhältnissen in zwei Basen sich verwandelt.

Die Analysen des krystallisierten Chlorhydrates zeigen, dass die in demselben enthaltene Base mit β-Isocinchonin isomer ist.

I. 0·2847 *g* verloren bei 100° getrocknet 0·0372 *g*.
II. 0·2670 *g* verloren bei 100° getrocknet 0·0350 *g*.
III. 0·3416 *g* verloren bei 100° getrocknet 0·0450 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HCl+3aq$	Gefunden		
		I	II	III
$3H_2O$...	14.08	13·06	13·11	13·20

Für $2^1/_2$ Molecüle berechnen sich 11·9%.

0·2475 *g*, bei 100° getrocknet, gaben 0·1114 *g* AgCl.
0·1463 *g*, bei 100° getrocknet, gaben 0·3245 *g* CO_2 und 0·0196 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O).HCl$	Gefunden
C	60·03	60·50
H	7·28	7·45
Cl	10·73	11·11

Das Salz ist aber vom Chlorhydrate des β-Isocinchonins sicher verschieden. Denn nicht nur dass der Habitus und der Krystallwassergehalt anders ist (β-Isocinchoninsalz lange spröde Prismen, das neue Salz große derbe Krystalle), auch die Löslichkeit differiert auffallend. Das β-Isocinchoninchlorhydrat braucht von kaltem Wasser etwa 50 Theile, das neue Salz etwa 2 Theile.

Die Angabe von Hesse,[1] dass das saure Isocinchoninsulfat beim Erhitzen unverändert bleibt, beruht daher auf einem Versehen.

Das Salz liefert, mit Ammoniak zersetzt, eine in Äther leicht lösliche Base, die bisher nicht zur Krystallisation zu

[1] Liebigs Annalen, 260, 219.

Digitized by Google

bringen war. Um ihre dem Cinchonicin analoge Bildungsweise, aber auch gleichzeitig anzudeuten, dass es von diesem doch wieder wesentlich abweicht, weil sie ein Hydrazon nicht zu liefern imstande ist, soll sie β-Isopseudocinchonicin genannt werden.

Zur weiteren Charakterisierung wurden zwei weitere Salze, das saure und das neutrale Jodhydrat, dargestellt.

Das erstere, $C_{19}H_{22}N_2O.(HJ)_2+3H_2O$, entsteht, wenn die wie früher erwähnt dargestellte Lösung des Chlorhydrates mit der zur Neutralisation nöthigen Menge von Salzsäure nochmals vermischt, eingedampft und mit etwas mehr wie 2 Molecüle Jodkalium in Pulverform versetzt wird. Es krystallisieren beim Erkalten Prismen, die durch wiederholtes Anreiben mit Wasser und Absaugen von einer grün gefärbten Verunreinigung größtentheils befreit und durch Umkrystallisieren aus Alkohol vollends rein erhalten werden. Sie bilden schöne, große, meist strahlig angeordnete Krystalle von rein gelber Farbe, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, stark hygroskopisch sind und bei 163·5 bis 165° schmelzen.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.(HJ)_2+3H_2O$	Gefunden
$3H_2O$	9·16	8·91

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.(HJ)_2$	Gefunden
C	41·45	40·79
H	5·36	5·06
J	46·11	45·65

Das neutrale Salz $C_{19}H_{22}N_2O.HJ+2H_2O$ kann direct aus der Sulfatschmelze dargestellt werden, wenn man deren wässerige Lösung mit Ammoniak genau neutralisiert und Jodkalium zufügt. Infolge seiner Schwerlöslichkeit fällt es nahezu vollständig aus. Bei Aufarbeitung der verschiedenen Mutterlaugen wurde ein anderes Salz ebenso wenig aufgefunden wie beim Chlorhydrat. Die geringe Löslichkeit erklärt auch eine merkwürdige Bildung. Als die Mutterlaugen des Dijodhydrates behufs Wiedergewinnung der Base mit Äther überschichtet

Digitized by Google

und mit überschüssigem Ammoniak geschüttelt wurden, fiel ein sandiges Krystallpulver aus, welches sich als neutrales jodwasserstoffsaures Salz herausstellte.

Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Salz in feinen Prismen, die dem neutralen Jodhydrate von β-Isocinchonin täuschend ähneln, welche aber stets einen gelblichbräunlichen Stich besitzen.

I. 0·2154 *g* verloren bei 110° 0·0164 *g* H_2O.
II. 0·2222 *g* verloren bei 110° 0·0167 *g* H_2O.
III. 0·2703 *g* verloren bei 110° 0·0200 *g* H_2O.
IV. 0·2484 *g* verloren bei 110° 0·0191 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

Berechnet für 2 Molecüle	Gefunden			
	I	II	III	IV
7·86	7·61	7·52	7·30	7·69

I. 0·1956 *g* Trockensubstanz gaben 0·1078 *g* AgJ.
II. 0·2024 *g* Trockensubstanz gaben 0·1117 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
J.....	30·09	29·78	29·82

Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Isopseudocinchonicin.

Aus 1·5 *g* des Chlorhydrates wurde die freie Base in Äther übergeführt und der Ätherrückstand mit 0·36 *g* Phenylhydrazin (1 Molecül), 2 Theilen 50procentiger Essigsäure und 10 Theilen Wasser versetzt und dann 4 Stunden am Wasserbade auf 70° erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich langsam gelb, dann röthlich, aber lange nicht so intensiv wie etwa beim Darstellen des Cinchonicinhydrazons.

Die mit Natronlauge ausgefällte Base in etwas überschüssiger Essigsäure gelöst und mit Jodkalium vermischt, scheidet eine gelbe Krystallisation ab, die dem β-Isopseudocinchonicindijodhydrat ähnlich ist. Wird aber mit Essigsäure genau neutralisiert, so gibt Jodkalium ein weißes Krystallpulver, und dieses nach dem Umkrystallisieren aus Wasser Zahlen, welche für das neutrale Jodhydrat stimmen.

Digitized by Google

0·1358 *g*, bei 100° getrocknet, gaben 8·4 *cm*³ N bei 20·5 und 726 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HJ$	Gefunden
N	6·93	6·66

Wäre ein Phenylhydrazon entstanden, so würde dessen Jodhydrat einen Stickstoffgehalt von 10·98% gezeigt haben.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf β-Isopseudocinchonin.

Soweit die Base bisher untersucht worden ist, hat sie mit dem β-Isocinchonin, aus welchem sie entsteht, sehr große Ähnlichkeit, im Verhalten gegen concentrierte Jodwasserstoffsäure unterscheiden sich die zwei Alkaloide aber wesentlich.

β-Isocinchonin nimmt 1 Molecül Jodwasserstoffsäure additionell auf und verwandelt sich in eine Hydrojodverbindung, welche in allen Stücken mit jener übereinstimmt, die aus Cinchonin unter additioneller Aufnahme von Jodwasserstoff entsteht, und die schon äußerlich durch ausgesprochene Krystallisationsfähigkeit, Schwerlöslichkeit, ziemliche Beständigkeit etc. charakterisiert ist.

Das β-Isopseudocinchonin geht dafür in eine sehr leicht lösliche, amorphe und sehr zersetzliche Verbindung über.

10 *g* des Jodhydrates, mit 50 *g* entfärbter Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·7 übergossen, lösten sich mit Leichtigkeit unter Rothfärbung; bei etwa vierstündigem Erwärmen im Wasserbade schied sich nichts aus, die Farbe war aber rothviolett geworden. Beim Erkalten war ein halbkrystallinisches braunes Öl abgeschieden, dessen Lösung in Alkohol durch Schwefelwasserstoff nicht entfärbt wurde, dessen Reinigung überhaupt nicht gelang und von welchem aber anzunehmen ist, dass es eine Hydrojodverbindung enthält, da Ammoniak einen schmutziggelben Niederschlag liefert, der stark jodhältig ist.

Oxydation des β-Isocinchonins.

Die Oxydation ist mit Chromsäure und im Wesentlichen in der Art vorgenommen worden wie beim Cinchonin.[1]

[1] Liebigs Annalen, 201, 294.

Digitized by Google

45 *g* Base wurden mit 145 *g* Schwefelsäure und 1350 *g* Wasser gelöst und kochend mit der Lösung von 100 *g* Chromsäure in wenig Wasser allmählich vermischt. Nach fünfstündigem Kochen am Rückflusskühler, wobei reichlich CO_2 entwich, wurde etwa ein Viertel abdestilliert. Im Destillate befindet sich, so wie es beim Cinchonin auch beobachtet wird, neben einer minimen Menge strahliger Krystalle Ameisensäure, denn das mit Ätzbaryt neutralisierte Destillat hinterlässt eingedampft einen Rückstand, der ammoniakalische Silberlösung energisch reduciert.

Der Kolbenrückstand wurde mit SO_2 reduciert und in überschüssige kochende Barytlösung eingetragen. Das Filtrat vom ausgefallenen Baryumsulfat und Chromhydroxyd zeigt beim Einengen denselben acetamidartigen Geruch, wie er beim Cinchonin zu bemerken ist, und wird nach genügender Concentration mit überschüssigem Kupfersulfat ausgefällt, wobei eine schmutzigviolette Abscheidung, ein Gemisch von Baryumsulfat und cinchoninsaurem Kupfer entsteht.

Durch Digerieren mit Salzsäure gieng letzteres in Lösung, und nach Ausfällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff und Einengen des Filtrates vom Schwefelkupfer krystallisierten lange spröde Nadeln, die, durch Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure gereinigt, alle Eigenschaften der Verbindung von Cinchoninsäure und Salzsäure hatten. Sie wurden in viel Wasser gelöst, aus welchem nach längerem Stehen wasserhelle derbe Prismen krystallisierten, welche alle Eigenschaften der Cinchoninsäure besaßen.

0·2285 *g* verloren bei 103° getrocknet 0·0400 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$.....	17·22	17·50

Fein zerrieben, in heißem Wasser gelöst, krystallisierte dann die caffeïnartige Modification der Cinchoninsäure vom Schmelzpunkte 253° aus. Endlich wurde das charakteristische Kupfersalz der Säure dargestellt und analysiert.

Digitized by Google

0·3715 *g* aben 0·0717 *g* CuO.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu$	Gefunden
Cu	15·56	15·40

Bei der Oxydation von β-Isocinchonin entsteht ebenso wie bei der von Cinchonin die Cinchoninsäure. Der chemische Unterschied zwischen den zwei Basen erstreckt sich daher auf den Chinolinkern nicht.

Bei der weiteren Untersuchung der Oxydationsproducte wurde das Filtrat vom ausgefällten Gemische von Baryumsulfat und cinchoninsaurem Kupfer zunächst durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreit, das Filtrat vom Schwefelkupfer genau mit Ätzbaryt neutralisiert, zum dicken Syrup gedampft und dieser mit Alkohol digeriert. Dabei bleiben Barytsalze ungelöst, die zum Theile noch Cinchoninsäure enthalten, und zum anderen, ziemlich geringeren Theile ein amorphes, in Alkohol nicht leicht, aber in Wasser lösliches Barytsalz, welches Ähnlichkeit mit dem Barytsalze der Cincholoiponsäure besitzt. Der geringen Menge halber unterblieb die weitere Untersuchung.

Beim Digerieren mit Alkohol war die Hauptmenge in Lösung gegangen. Sie wurde abdestilliert, der Rückstand im trockenen Luftstrome längere Zeit behufs thunlichster Entwässerung im Wasserbade erhitzt, sodann in absolutem Alkohol wieder aufgenommen und nach dem Erkalten von einer kleinen Menge abgeschiedener Barytverbindungen abfiltriert und wieder eingedampft.

In dem so erhaltenen Syrupe ist neben etwas Cinchoninsäure vorwiegend eine dem Merochinen isomere Verbindung enthalten, die in Form des Golddoppelsalzes oder von Quecksilberdoppelverbindungen getrennt werden können. Aus Sparsamkeitsgründen combiniert man die beiden Trennungen in folgender Weise:

Der in Wasser wieder aufgenommene Syrup wird vorerst mit Äther und sodann mit Chloroform so lange geschüttelt, als diese noch etwas aufnehmen, und dadurch basische Verunreinigungen beseitigt, die nach dem Verdampfen der Lösungs-

Digitized by Google

mittel meist amorph hinterbleiben. Sodann wird die ausgeschüttelte wässerige Lösung zum Kochen erhitzt und gepulvertes Sublimat eingetragen, so lange das ausfallende weiche Harz sich noch vermehrt. Nach dem Erkalten wird abgegossen, das Harz zu wiederholtenmalen mit Wasser ausgekocht, die Lösungen wieder eingedampft, nach dem Erkalten von wieder ausfallenden Harzen wieder abgegossen, letztere abermals ausgekocht und das so lange wiederholt, bis die Harze an Wasser nicht mehr merklich abgeben und anderseits die Lösungen beim Eindampfen keine Harze mehr abscheiden, sondern Krystalle ansetzen. Die krystallisierten Quecksilberdoppelsalze sammt ihren Mutterlaugen werden mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat vom Schwefelquecksilber zum Syrup gedampft und nun fractionell mit Goldchlorid gefällt.

Die erste Fällung ist dunkel gefärbt und ölig, die folgende aber ein goldgelbes Krystallpulver. Um Reduction zu vermeiden, werden die Mutterlaugen mit SH_2 zersetzt und nach dem Eindampfen wieder mit Goldchlorid gefällt. In derselben Weise behandelt man dann die öligen und gefärbten Fällungen.

Beim Umkrystallisieren der krystallisierenden Ausfällungen aus Alkohol werden die Mutterlaugen in derselben Art weiter verarbeitet.

Durch das Umkrystallisieren aus Alkohol zerlegt man in zwei Fractionen, in auffallend schwerer lösliche, matte Krystalldrusen und in leichter lösliche, vereinzelt anschließende, kurze Prismen von lebhaftem Goldglanze.

Die ersteren schmelzen bei 237° und sind das Aurochlorat der Cinchoninsäure. Mit Schwefelwasserstoff zersetzt, schießen nach dem Eindampfen die charakteristischen Prismen der Doppelverbindung von Cinchoninsäure und Salzsäure an, aus welchem Cinchoninsäure vom richtigen Schmelzpunkte und das so charakteristische Kupfersalz dargestellt werden konnten.

Die leichter löslichen Prismen, welche in überwiegender Menge erhalten werden, schmelzen nicht ganz scharf und unter Gasentwicklung bei 180°. Sie sind in kaltem Alkohol und Wasser schwierig, in der Hitze aber in beiden Lösungsmitteln, besonders in Alkohol viel leichter löslich. Das Goldsalz ist krystallwasserfrei, zur Analyse wurde es im Vacuum getrocknet.

Digitized by Google

I. 0·3038 *g* gaben 0·2406 *g* CO_2, 0·0768 *g* H_2O und 0·1180 *g* Au.
II. 0·3386 *g* gaben 0·2666 *g* CO_2, 0·0915 *g* H_2O und 0·1317 *g* Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_{16}NO_2AuCl_4$	Gefunden I	Gefunden II
C	21·31	21·59	21·46
H	3·15	2·81	3·06
Au	38·87	38·84	38·89

Es liegt demnach das Golddoppelsalz einer basischen Verbindung vor, welche dieselbe Zusammensetzung hat wie das Merochinen von Königs,[1] mit diesem aber bestimmt nicht identisch ist.

Alle Versuche, aus dem Doppelsalze andere krystallisierende Verbindungen zu erhalten, scheiterten. Das durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Chlorhydrat blieb amorph, ebenso die aus dem letzteren mit Silberoxyd freigemachte Base, welche dem Merochinen insoferne auch ähnelt, dass sie in Wasser leicht, fast nicht aber in absolutem Alkohol löslich ist.

Es sei insbesondere hervorgehoben, dass auch Impfversuche mit freiem Merochinen, das ich der Güte des Herrn Prof. Königs verdanke, ohne Resultat blieben.

Kaliumnitrit scheidet aus der wässerigen Chlorhydratlösung zwar gelbliche Tropfen einer Nitrosoverbindung ab, die aber zum großen Theile alkaliunlöslich ist und nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Das letztere gilt von Versuchen, ein Acetylderivat darzustellen.

Zu diesen Unterschieden von Merochinen kommt noch die Unfähigkeit des β-Isomerochinen, einen Äthylester zu liefern. Das zum dicken Syrup gedampfte Chlorhydrat wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit Salzsäuregas gesättigt, nach längerem Kochen am Rückflusskühler im Vacuum abdestilliert, von neuem esterificiert und im Vacuum abdestilliert und hierauf einer fractionierten Fällung durch Äther unterzogen. Alle Fractionen blieben amorph, auch beim Anregen mit der Salzsäureverbindung von Merochinenäthylester.

[1] Berl. Ber., 27, 904.

Digitized by Google

Auf Zusatz von Goldchlorid fiel aber ein bald erstarrendes Chloraurat aus, das, aus Alkohol umkrystallisiert, in Form, Löslichkeit, Schmelzpunkt, sowie Zusammensetzung zeigte, dass unverändertes Ausgangsmaterial vorliegt.

0·3258 *g* gaben 0·2573 *g* CO_2, 0·0829 *g* H_2O und 0·1268 *g* Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_{15}NO_2AuCl_4H$	Gefunden
C	21·31	21·53
H	3.15	2·82
Au	38·87	39·91

Wird das Goldsalz des β-Isomerochinens für sich erhitzt, so zersetzt es sich unter Abscheidung von Dämpfen, deren Geruch dem der Zersetzungsproducte von Cincholoiponsäure und Cincholoipon gleich ist. Mit Zinkstaub innig gemischt erhitzt, trat ein gleichzeitig an Pyridin und Chinolin erinnernder Geruch auf.

Bei Versuchen, das Chlorhydrat durch Erhitzen mit Sublimat in Pyridinderivate überzuführen, so wie Königs es beim Merochinen gelungen ist, explodierten zu wiederholtenmalen die Einschmelzröhren, und Substanzmangel verhinderte die Wiederholung der Versuche.

So wenig dieses β-Isomerochinen aus all den angeführten Gründen genauer untersucht und in seinen Beziehungen zu dem gewöhnlichen Merochinen aufgeklärt werden konnte, so ist denn doch das sicher, dass die zwei Verbindungen verschieden sind, und dadurch ist festgestellt, dass bei der Verwandlung des Cinchonins in β-Isocinchonin die sogenannte zweite Hälfte des Molecüls eine Umlagerung erfährt. Ob diese nur geometrisch oder auch structurell vor sich geht, ist vorläufig unsicher. Bemerkenswert ist, dass das β-Isomerochinen und deshalb auch die »zweite Hälfte« des β-Isocinchonins optisch activ ist.

Aus im Vorstehenden ersichtlichen experimentellen Gründen musste zur Bestimmung des Drehungsvermögens es genügen, das Goldsalz, beziehlich die aus diesem entstehende

Digitized by Google

Lösung des Chlorhydrates, zu verwenden. Da beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff mitunter eine Rothfärbung eintritt, welche die Flüssigkeit nahezu undurchsichtig macht, geschah die Zersetzung des Golddoppelsalzes mit schwefliger Säure. 3 *g* des Doppelsalzes wurden mit wässeriger schwefliger Säure zerlegt und auf 30 cm^3 gebracht. Im 10 *cm*-Rohr zeigte sich dann eine Ablenkung von —2·20°.

Digitized by Google

Über α- und β-Isocinchonin

von

Zd. H. Skraup, w. M. k. Akad. und **R. Zwerger.**

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1900.)

Die Constitution der Basen, welche wie α- und β-Isocinchonin, Allocinchonin, δ- und ε-Cinchonin, Tautocinchonin sich durch Umlagerung des Cinchonins bilden, ist unbekannt. Die Leichtigkeit, mit welcher sie aus dem Cinchonin entstehen und ineinander übergeführt werden können, lässt nur darauf schließen, dass sie der des Cinchonins ähnlich sein dürfte, vielleicht gar nur geometrische Unterschiede bestehen.

Außerdem ist für einzelne Basen die Reihenfolge festgestellt, in welcher sie aus dem Cinchonin entstehen, sie also von ihm immer mehr unterschieden sein werden; und speciell für α- und β-Isocinchonin gilt, dass das Cinchonin vorerst in α- und dieses dann erst in β-Isocinchonin umgewandelt wird, so bei der Einwirkung von Schwefelsäure. Hierüber soll bei einer anderen Gelegenheit berichtet werden.[1]

Die Feststellung des Isomerieverhältnisses dürfte auch für die structurelle Constitution von Cinchonin und Chinin etc. nicht ohne Interesse sein, sicher aber große Bedeutung gewinnen, wenn es sich darum handelt, die stereochemischen Eigenthümlichkeiten der Chinabasen festzustellen.

---

[1] O. Hesse hat die Ansicht vertreten, dass α- beziehlich β-Isocinchonin aus verschiedenen Alkaloiden entständen, welche im käuflichen Cinchoninsulfate vorhanden wären. Hierüber fehlen mir Erfahrungen, sicher ist aber, dass diese Ansicht zur Erklärung nicht ausreicht, denn ein und dasselbe Präparat geht mit Schwefelsäure behandelt, vorerst so gut wie ausschließlich in α-Isocinchonin über, welches bei weiterer Einwirkung an Menge abnimmt, indem gleichzeitig immer größere Mengen von β-Isocinchonin auftreten.

Digitized by Google

Aus diesen Gründen ist im hiesigen chemischen Institute die genauere Untersuchung der eingangs erwähnten Isomeren des Cinchonins in Angriff gekommen.

α- und β-Isocinchonin, die leichter zugänglich sind, haben nun gezeigt, dass sie ebenso wie das Cinchonin Jodwasserstoff zu addieren vermögen, in denselben also mit demselben Rechte wie im Cinchonin eine Doppelbindung anzunehmen ist. Und da weiter α- und β-Isocinchonin, mit Kaliumpermanganat oxydiert, ebenso wie Cinchonin von flüchtigen Säuren nur Ameisensäure liefern, dürfte in beiden die Vinylgruppe mit derselben Sicherheit anzunehmen sein wie im Cinchonin.[1]

Die Additionsproducte aus α- und β-Isocinchonin und Jodwasserstoff $C_{19}H_{23}JN_2O(HJ)_2$ haben nicht nur dieselbe Zusammensetzung wie das des Cinchonins, sondern sie sind mit diesem auch vollständig identisch, und der einzige Unterschied, der in dieser Beziehung besteht, ist, dass die Addition beim α- und β-Isocinchonin langsamer erfolgt wie bei Cinchonin.

Die Identität der drei additionellen Verbindungen geht nicht nur aus der Übereinstimmung in allen physikalischen Eigenschaften der Salze $C_{19}H_{23}JN_2O.(HJ)_2$ und der freien Basen $C_{19}H_{23}JN_2O$, sondern auch daraus hervor, dass bei Wiederabspaltung von Jodwasserstoffsäure qualitativ und quantitativ dieselben jodfreien Basen entstehen, das sind in allen drei Fällen α-Isocinchonin und Allocinchonin.

Man kann daher β-Isocinchonin durch Vermittelung der additionellen Hydrojodverbindung in α-Isocinchonin verwandeln, welcher Übergang bisher nicht bewerkstelligt worden war.

Während α- und β-Isocinchonin geradeso wie Cinchonin Halogenwasserstoff zu addiren vermögen, unterscheiden sich die Basen vom Cinchonin in einer anderen Richtung wesentlich.

Das Cinchonin hat das Sauerstoffatom als Hydroxyl angeordnet, denn es kann acetyliert und benzoyliert werden; es

[1] Obzwar keine Thatsachen bekannt geworden sind, welche die Annahme einer Vinylgruppe direct unsicher machen, bietet sie doch Auffallendes. Es ist vorläufig ganz unerklärbar, wieso durch Addition und Wiederabspaltung von Halogenwasserstoff so verschiedene isomere Basen entstehen. Unbekannte räumliche Einflüsse zur Erklärung heranziehen zu wollen, hieße eben nichts erklären.

Digitized by Google

tauscht, mit Phosphorpentachlorid behandelt, ein OH gegen ein Cl aus. Wie wir gefunden haben, reagiert das Cinchonin auch mit Phenylisocyanat mit Leichtigkeit und in normaler Art unter Bildung eines Urethans.

Beim α- und β-Isocinchonin haben die genannten Reactionen sämmtlich versagt, und der Nachweis des Hydroxyls ist daher nicht erbracht.

Anderseits haben die zwei Basen auch nicht Ketoneigenschaften, denn sie reagieren nicht mit Phenylhydrazin, und dadurch ist auch erwiesen, dass die Umwandlung von Cinchonin in jene ein Vorgang anderer Art ist wie die in Cinchonicin, welch letzteres ein Keton ist.

Dafür besitzen sie die Fähigkeit, gleich dem Cinchonin beim Schmelzen des sauren Sulfates zu isomerisieren. Beim Cinchonin ist dieser Übergang im wesentlichen die Verwandlung des Hydroxylsauerstoffs in Ketosauerstoff, wie aus den Untersuchungen von v. Miller und Rohde[1] hervorgeht. Wie der eine von uns schon früher nachgewiesen hatte, tritt jener aber nur dann ein, wenn das Hydroxyl beweglich, d. h. ein Wasserstoff nicht durch Radicale ersetzt ist, denn Benzoylcinchonin lässt sich durch Erhitzen nicht in Benzoylcinchonicin überführen, sondern bleibt unverändert.[2]

In welcher Weise die analoge Verwandlung von α- und β-Isocinchonin zu deuten wäre, ist vorläufig schwer zu entscheiden, da sehr bemerkenswerte Unterschiede bestehen. Abgesehen davon, dass die Existenz der Hydroxylgruppe in beiden Alkaloiden sehr fraglich, zum mindesten unsicher ist, unterscheiden sich auch die aus ihnen bei der Umlagerung entstehenden Basen untereinander und vom Cinchonicin sehr wesentlich.

Das α-Isocinchonin geht gleichzeitig in zwei Basen über, das β-Isocinchonin nur in eine. Von den zwei aus Isocinchonin entstehenden besitzt die in überwiegender Menge entstehende Ketoncharakter, die andere nicht, und der aus β-Isocinchonin entstehenden geht die Eigenschaft eines Ketons ab.

---

[1] Berl. Ber., 28, 1064, 27, 1187 und 1279.

[2] Monatshefte für Chemie, 1895, 167.

Digitized by Google

Wie wir gefunden haben, wird durch die Dauer des Erhitzens weder an dem Charakter, noch an den Mengen der Basen etwas geändert; sie sind also nur von der Natur des Ausgangsmateriales abhängig.

Und wenn man in Betracht zieht, dass das α-Isocinchonin, welches, wie aus den Bildungsverhältnissen hervorgeht, dem Cinchonin unzweifelhaft näher steht wie β-Isocinchonin, theilweise wenigstens ebenso wie das Cinchonin in eine Ketobase überzugehen vermag, drängt sich die Möglichkeit auf, dass man es trotz des Versagens der Hydroxylreactionen nur mit sterischen Unterschieden zu thun haben könnte, dass α- und β-Isocinchonin Hydroxylverbindungen wären, durch räumliche Verhältnisse aber die Functionierung der Hydroxylgruppen behindert ist und diese Störungen beim β-Isocinchonin noch größer sind als beim α-Isocinchonin. Und infolge dessen würde letzteres wenigstens die Fähigkeit haben, sich beim Erhitzen in eine Ketobase umzuwandeln, das β-Isocinchonin nicht mehr.

Ob diese Vermuthung richtig ist, kann selbstverständlich erst bestimmt werden, wenn über die Constitution entschieden ist; annähernde Aufschlüsse wird man aber von analogen Untersuchungen der anderen aus Cinchonin entstehenden Basen, wie Allocinchonin, erwarten können.

α- und β-Isocinchonin geben oxydiert ähnliche Producte wie Cinchonin.

Über die Oxydationsproducte des β-Isocinchonins erfolgt gleichzeitig eine besondere Mittheilung, über die des α-Isocinchonins soll bald berichtet werden, und an dieser Stelle sei darum nur kurz erwähnt, dass beide Basen neben Cinchoninsäure dem Merochinen ähnliche Producte liefern.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf α- und β-Isocinchonin.

Wie der eine von uns schon früher beschrieben hat,[1] nimmt α-Isocinchonin Jodwasserstoff in additioneller Bindung viel langsamer auf als unter gleichen Umständen Cinchonin.

Ähnliches haben wir beim β-Isocinchonin beobachtet.

[1] Monatshefte für Chemie, 1899, 614.

Digitized by Google

2·8 *g* des neutralen Chlorhydrates (bei 110° getrocknet) wurden in 15 *cm*³ entfärbter Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·96, die mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt war, langsam und unter Schütteln eingetragen, und als alles gelöst war, in einem auf 25° erwärmten Thermostaten gebracht. Nach einer Stunde wurde auf das mehrfache Volumen Eis geworfen, wobei sich ein gelbes Krystallpulver abschied.

Dieses wurde aus 50% Alkohol umkrystallisiert, in dem es leichter löst als Trihydrojodcinchonin. Es fällt in gelben mikroskopischen Krystallkörnern aus.

0·2360 *g*, im Vacuum getrocknet, brauchten 8·25 *g* zehntelnormale Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.(HJ)_2$	Gefunden
J.....	46·13	44·36

Das Jodhydrat ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, scheidet, mit NH_3 zersetzt, unverändertes β-Isocinchonin ab und ist deshalb dessen zweifach jodwasserstoffsaures Salz.

Die Mutterlaugen, mit Ätzkali zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt, gaben nahezu quantitativ den Rest des angewendeten β-Isocinchonins wieder, welches als neutrales Chlorhydrat identificiert wurde.

Zur Darstellung der additionellen Verbindung des α-Isocinchonins wurden 35 *g* des sauren jodwasserstoffsauren Salzes mit der fünffachen Menge farbloser Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·7 drei Stunden am Wasserbade erwärmt. Das Salz geht beim Umschütteln leicht in Lösung, nach kurzer Zeit beginnt dann die Abscheidung eines gelben Krystallpulvers, das an Menge allmählich zunimmt; die einmal umkrystallisierte Substanz wog 28 *g*. Die Krystalle sind ähnlich wie das »Trihydrojodcinchonin« in absolutem Alkohol sehr schwer, leichter in heißem Wasser, am besten in 50% Alkohol löslich. Von diesem braucht es in der Kälte etwa 51, in der Hitze 11 Theile.

Das zweimal umkrystallisierte Salz schmilzt bei 229 bis 230°, so wie das Trihydrojodcinchonin.

Digitized by Google

0·4489 *g* lufttrocken gewogen brauchten 19·54 *cm*³ zehntelnormale Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.(HJ)_3$	Gefunden
J.	56·12	55·3

Das Salz scheidet, mit wenig Alkohol vermischt und dann mit starkem Ammoniak verrieben, die freie Base ab, die aus Alkohol umkrystallisiert, in feinen Prismen ausfällt, die dem Hydrojodcinchonin zum Verwechseln ähnlich sind und gleichzeitig mit diesen bei 162 bis 163° schmelzen. Bei gewöhnlicher Temperatur braucht die Base zur Lösung 57 Theile absoluten Alkohol.

Zur Überführung von β-Isocinchonin in die additionelle Verbindung wurden 25 *g* salzsaures Salz mit Ammoniak zerlegt, die Base in Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·7 erhitzt. Die Erscheinungen sind ähnlich wie beim α-Isocinchonin, nur erfolgt die Abscheidung in der Hitze später und spärlicher. Ausbeute 19 *g*. Die gelben Krystalle sind dem Trihydrojodcinchonin wiederum ganz ähnlich, schmelzen wieder bei 229 bis 230°, vom 50%-Alkohol brauchen sie in der Hize 10·8, in der Kälte 46 Theile.

0·4512 *g* lufttrockene Substanz brauchen 19·79 *cm*³ zehntelnormale Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
J.....	56·12	55·65

Die aus dem Jodhydrate, wie beim α-Isocinchonin beschrieben ist, abgeschiedene Base schmilzt etwas niedriger wie die aus α-Isocinchonin, d. i. bei 154°, und ist auch in Alkohol etwas leichter löslich, d. i. 1 : 46. Dass aber die beiden Verbindungen doch identisch sind, geht aus ihrem gleichartigen Verhalten beim Kochen mit Kalilauge hervor.

Je 10 *g* von saurem jodwasserstoffsauren α*i*-Hydrojodcinchonin und β*i*-Hydrojodcinchonin wurden mit 100 *cm*³ einer Lösung von 10 *g* Ätzkali in 50%-Alkohol am Rückflusskühler erhitzt. In beiden Fällen gieng die anfänglich abgeschiedene

Digitized by Google

Base nur langsam in Lösung. Nach 3 Stunden wurden 50 cm^3 einer 15%-Lösung von Ätzkali in absolutem Alkohol zugefügt und 2 Stunden weiter gekocht. Dann war alles in Lösung und die Basen jodfrei.

In beiden Fällen wurde der Alkohol durch Abdampfen verjagt, wobei ein von Öl durchsetzter Krystallbrei ausfiel, es wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther geschüttelt, der das Öl, nicht aber die Krystalle löste.

Der Ätherrückstand wurde mit Normal-Salzsäure neutralisiert. Das so erhaltene Neutralsalz krystallisierte bei beiden Versuchen nicht, enthielt also kein oder doch nur wenig β-Isocinchonin. Dagegen schied sich auf Zusatz von Salzsäure und Jodkalium ein gelbes Jodhydrat ab, welches in beiden Fällen nach dem Umkrystallisieren die charakteristischen Formen des α-Isocinchoninsalzes gab, und aus welchem das freie α-Isocinchonin in seinen charakteristischen Krystallen vom Schmelzpunkte 128 bis 129° erhalten wurde. In beiden Fällen ist also aus der additionellen Verbindung α-Isocinchonin abgespalten worden. Die Mutterlaugen des Salzes, mit Äther und Ammoniak zersetzt, schieden abermals etwas schwerlösliche Base ab, die mit der früher schon erhaltenen vereinigt wurde. Die hierbei in kleiner Menge in Äther übergegangene Base mit Salzsäure neutralisiert krystallisierte bei eintägigem Stehen wieder nicht, enthielt also keine erheblichen Mengen von β-Isocinchonin.

Die rohen ätherschwerlöslichen Basen zeigten den Schmelzpunkt 214 bis 216° (aus α-), beziehlich 215 bis 217° (aus β-Isocinchonin) und gaben, mit Schwefelsäure neutralisiert, die charakteristischen Krystallfäden von Allocinchoninsulfat. Dass solches vorliegt, zeigt auch die Löslichkeit in Wasser.

Sulfat aus dem Trihydrojodcinchonin, dargestellt aus dem α-Isocinchonin.

10·7347 *g* Lösung, bei 21° bereitet, hinterließen 0·0912 *g*. Löslichkeit 1 : 116.

Sulfat aus β-Isocinchonin.

13·3573 *g* hinterließen 0·1069 *g*. Löslichkeit 1 : 123.

Die aus den Sulfaten wieder abgeschiedenen Basen hatten ihren früheren Schmelzpunkt nicht geändert.

Digitized by Google

Die zwei additionellen Verbindungen aus α- und β-Isocinchonin geben daher, mit Kalilauge zerlegt, ganz dieselben Basen, und diese sind wiederum ganz die gleichen wie jene aus der additionellen Verbindung von Cinchonin, dem sogenannten Trihydrojodcinchonin $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3$.

Auch quantitativ besteht kein merklicher Unterschied zwischen α- und β-Cinchonin, wie folgende Tabelle zeigt:

Aus 10 *g* der additionellen Verbindung von	Ätherrückstand braucht Cubikcentimeter N.HCl	Umkrystallisiertes Bijodhydrat	Ätherschwerlösliche Base
α-Isocinchonin	7·1	1·56 *g*	2·26
β-Isocinchonin	5·8	1·10 *g*	2·04

Die zunächst folgenden Versuche sollten darüber Aufschluss geben, ob im α- und im β-Cinchonin ebenso wie im isomeren Cinchonin der Sauerstoff als Hydroxyl gebunden ist.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Um die experimentellen Bedingungen der Reaction besser kennen zu lernen, wurde vorerst nach den Angaben von Königs[1] das Chlorid des gewöhnlichen Cinchonins dargestellt.

Das Gemisch von Cinchoninchlorhydrat, Phosphorpentachlorid und Chloroform gibt beim Erhitzen ziemlich lebhafte Salzsäureentwicklung, die nach einer halben Stunde sehr wesentlich nachlässt. Nach eineinhalbstündigem Kochen zeigte sich noch unverändertes Cinchonin, nach einer weiteren Stunde aber nicht mehr. Als nach den von Königs mitgetheilten Vorschriften die Abscheidung des Cinchoninchlorids in krystallisiertem Zustande versucht wurde, misslang sie auch dann, als die Fällung der Substanz durch Ammoniak fractionell geschah und die einzelnen Fractionen verwendet wurden. Selbst das Impfen mit Krystallen, die wir der Freundlichkeit des Herrn Prof. Königs verdankten, blieb unter den verschiedensten Verhältnissen ohne Erfolg.

Dagegen erhielten wir sofort und ohne besondere Vorsicht Krystallisationen, als die Rohbase vorher im Wege des neutralen Chlorhydrates gereinigt wurde.

---

[1] Berl. Ber., 25, 1545.

Digitized by Google

Da über die Salze des Cinchoninchlorids keine Angaben vorliegen, sei erwähnt, dass das neutrale salzsaure und salpetersaure Salz leicht krystallisieren. Sie entstehen durch Zusatz der Säure zur alkoholischen Lösung der Base bis zur schwach sauren Reaction und krystallisieren sofort beim Eindunsten. Das saure Chlorhydrat und das neutrale Sulfat krystallisierten dagegen nicht. Das Quecksilberdoppelsalz fällt harzig und scheidet sich auch aus der Lösung in Salzsäure wieder ölig aus

Das neutrale Chlorhydrat erhielt man sehr leicht, als 25 *g* des nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbliebenen rohen Cinchoninchlorids mit wenig absolutem Alkohol angerührt und mit 30 *g* 8·5% alkoholischer Salzsäure versetzt wurde. Es schieden sich sofort 24 *g* als erste Krystallisation aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, in Form von ganz feinen, verfilzten Nädelchen von rein weißer Farbe erschienen. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. Wenn die Mutterlaugen eingedampft nicht mehr krystallisieren, werden sie auf freie Base verarbeitet und diese in eben beschriebener Art von neuem in krystallisierendes Salz verwandelt. Das bei 100° getrocknete Salz verfärbt sich bei 211° und schmilzt bei 213 bis 214°.

Das Salz verliert beim Trocknen im Exsiccator so gut wie nichts an Gewicht.

0·4996 *g* Substanz, im Exsiccator getrocknet, brauchen, nach Volhardt titriert, 14·0 *cm*³ zehntelnormaler Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Cl.HCl$	Gefunden
HCl	10·44	10·22

8 *g* des salzsauren Salzes wurden nun mit 40 *cm*³ 25% Alkohols übergossen, bis zur Lösung gelinde erwärmt und nach dem Erkalten mit Ammoniak versetzt. Es erfolgte sofort Krystallisation.

Ein Theil wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, ein anderer Theil derart, dass in Benzol gelöst und mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt wurde. Beide Krystallisationen hatten den Schmelzpunkt von 82°, der sich bei

Digitized by Google

weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte, während Königs (Berl. Ber., 14, 1854) den Schmelzpunkt mit 72° angibt. Diese Differenz klärte sich in der unerwarteten Weise auf, dass der Schmelzpunkt der Substanz bei 82° liegt, wenn sie lufttrocken ist, aber bei 72°, wie Königs angegeben, wenn sie im Exsiccator getrocknet ist. Bei dem Präparate, das wir Prof. Königs verdanken, fanden wir das gleiche Verhalten. In der That verliert die lufttrockene Verbindung im Exsiccator auch erheblich an Gewicht.

0·1968 *g* lufttrockene Substanz (aus verdünntem Alkohol) verliert beim Liegen im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure 0·0206 *g* an Gewicht. Ob der Gewichtsverlust von Wasser oder einer anderen Flüssigkeit herrührt, haben wir nicht untersucht.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Cl+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	10·33	10·46

Diese trockene Substanz nahm beim Liegen an der Luft unter geringer Gewichtszunahme wieder Wasser auf, jedoch, da sie oberflächlich zerfloss und eine harte Kruste über den unteren Partien bildete, wurde zu diesen der weitere Zutritt von Feuchtigkeit verhindert, und es erfolgte dann keine weitere Gewichtszunahme.

Dass krystallwasserhältige Substanzen niedriger schmelzen als im entwässerten Zustande, kommt sehr häufig vor; uns ist aber nicht erinnerlich, dass das Gegentheil, wie wir es hier beobachtet haben, schon beschrieben ist.

Schließlich wurde auch noch das Drehungsvermögen der Base bestimmt, welches nicht bekannt ist.

0·1500 *g* lufttrockener Substanz wurden im 25 cm^3-Kölbchen in absolutem Alkohol gelöst. Das Gewicht der Lösung betrug 20·3070 *g*. Hieraus berechnet sich der Procentgehalt der Lösung zu $p = 7·3865$. Die Dichte der Lösung, gemessen im Sprengel'schen Pyknometer, betrug $d_4^{20} = 0·81832$.

Die Polarisation selbst wurde im Lippich'schen Halbschattenapparate bei 20° ausgeführt. Bei einer Rohrlänge von 99·773 *cm* wurde ein Winkel von +2·925° abgelesen. Daher

$$[\alpha]_D = +48·77°.$$

Digitized by Google

Dann wurde noch durch Mischen gleicher Volumtheile der Lösung und von absolutem Alkohol bei $c = 3$ abgelesen: $\alpha = 1 \cdot 450°$, hieraus berechnet $[\alpha]_D = +48 \cdot 44°$.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Isocinchonin.

Diese nahmen wir in ähnlicher Weise vor wie W. J. Comstock und W. Königs[1] es für das Cinchonin beschrieben haben, anfänglich unter Verdünnung mit Chloroform, später, als eine Einwirkung nicht eintrat, unter Verdünnung mit Phosphoroxychlorid. 20 *g* Base wurden in 270 *g* trockenen Chloroform gelöst und zu mit Chloroform überschichtetem, feingepulverten Phosphorpentachlorid (30 *g*) gefügt; die Masse erwärmte sich schwach und wurde dann im Wasserbade im gelinden Sieden erhalten. Nach 20 Minuten begann die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers. Die aus einer Probe abgeschiedene Substanz gab das charakteristische schwerlösliche, saure Jodhydrat, wie unverändertes α-Isocinchonin, und nach einer Stunde weiteren Erhitzens war in einer Probe eine Abnahme dieses Salzes nicht zu bemerken. Da nicht ausgeschlossen war, dass das Chlorid des α-Isocinchonins auch ein schwerlösliches Dijodhydrat geben konnte, wurde auf Eis geworfen und wie bei Darstellung des Cinchoninchlorids die Basen abgeschieden, in ätherische Lösungen gebracht und diese mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach theilweisem Abdestillieren krystallisierten beim Reiben mit dem Glasstabe 10·1 *g* aus, die sich als unverändertes α-Isocinchonin erwiesen. Die ätherische Mutterlauge dieser ersten Krystallisation wurde fast vollständig abgedampft und mit Salzsäure und Jodkalium versetzt. Hiebei wurden 10·4 *g* saures Jodhydrat des α-Isocinchonins erhalten, entsprechend 5·6 *g* Base. Die Mutterlauge des Salzes wurde mit Ammoniak und Äther geschüttelt, wobei alles in Lösung gieng, und die Base mit Salzsäure neutralisiert. Das neutrale Chlorhydrat fiel schwerlöslich aus und zeigte einen Schmelzpunkt von 206°; die Base, daraus abgeschieden, krystallisierte aus Äther und schmolz bei 182°, war aber so gut wie chlorfrei. Die Mutterlauge dieses Chlorhydrates gab, nochmals mit Äther

[1] Berl. Ber., 25, 1545.

Digitized by Google

und Ammoniak zerlegt, 0·22 *g* Base, die ein schwerlösliches Dijodhydrat vom Aussehen des α-Isocinchoninsalzes gab.

Die einzelnen Fractionen von wiedergewonnenem α-Isocinchonin geben, mit Kalk geglüht, keine oder nur höchst schwache Chlorreaction. Demnach ist ein kleiner Theil des α-Isocinchonins in eine andere, höher schmelzende Base verwandelt worden, ein Chlorid entstand aber nicht.

Bei einem zweiten Versuche wurde statt der freien Base das neutrale Chlorhydrat verwendet, das schon Hesse[1] beschrieben hat. Statt des von Hesse mit 2 Molecülen gefundenen Krystallwassergehaltes fanden wir 3 Molecüle.

0·2655 *g* Substanz verloren bei 105° 0·0370 *cm*³ H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HCl)+3H_2O$	Gefunden
$3H_2O$	14·05	13·95

Das trockene Salz ist leicht löslich in Chloroform, Wasser und Alkohol.

15 *g* des bei 110° getrockneten Salzes (= 13·3 *g* Base) und 30 *g* Phosphorpentachlorid wurden in 100 *g* Chloroform gelöst in Reaction gesetzt und diesmal 12 Stunden unter Rückfluss gekocht, dann wieder auf Eis gegossen, wobei im Kolben ein geringer Theil eines in verdünnter Salzsäure unlöslichen Harzes zurückblieb. Die ätherische Lösung der wie beim ersten Versuche abgeschiedenen Basen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und abdestilliert, gab wiederum Krystalle (7·9), die einen Schmelzpunkt von 125·5° und mit Kalk geglüht nur schwache Chlorreaction zeigten, demnach α-Isocinchonin waren. Die ätherische Mutterlauge enthielt nach dem Ergebnisse der Titration mit Salzsäure 2·5 *g* Base und gab mit Salzsäure und Jodkalium Krystalle, die identisch mit jenen von α-Isocinchonindijodhydrat sind. Es war also auch diesmal die Chlorierung nicht eingetreten.

Da nun auch dieser Versuch zu keinem Ziele führte, so wurde noch ein solcher mit Phosphoroxychlorid statt Chloro-

[1] Annalen, 276, 93.

Digitized by Google

form als Verdünnungsmittel gemacht und als Ausgangsmaterial saures salzsaures α-Isocinchonin verwendet. Dieses bisher nicht beschriebene Salz hinterbleibt aus Wasser oder Alkohol stets syrupös, es kann aber in folgender Weise ohne Schwierigkeit krystallisiert erhalten werden.

Saures salzsaures α-Isocinchonin. 10 *g* der Base wurden in absolutem Alkohol gelöst und sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas unter Kühlung eingeleitet, bis die Flüssigkeit stark rauchte. Wird dann natriumtrockener Äther zugefügt, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt, so scheidet sich ein Öl ab, das durch Kratzen mit dem Glasstabe bald krystallinisch wird und sich leicht absaugen und mit Äther waschen lässt.

Das exsiccatortrockene Salz löst sich in ganz absolutem Alkohol schwer, selbst beim Kochen (1 *g* etwa in 20 Theilen), leicht aber in wasserhaltigem. Schlämmt man etwa 0·5 *g* mit 1 cm^3 Alkohol an und fügt nur 2 Tropfen Wasser hinzu, so geht die Substanz vollkommen in Lösung, kann aber durch Zusatz von Äther leicht wieder gefällt werden. Die aus heißem Alkohol beim Erkalten erhaltenen Krystalle stellen, unter dem Mikroskope betrachtet, kurze gedrungene Prismen dar, die nach etwa 10 Minuten Liegens am Objectträger großentheils zerfließen. Rings um den Tropfen bildet sich ein Hof stengeliger Krystalle, die an Länge noch allmählich zunehmen. Krystalle von diesem letzteren Habitus, allerdings meist als kürzere Bruchstücke der langen, werden direct bei der Fällung der alkoholischen Lösung mit Äther erhalten, und diese sind dann auch luftbeständig und ändern ihre Form nicht mehr. Die aus absolutem Alkohol krystallisierte Substanz ist daher entweder krystallwasserfrei oder -ärmer als die mit Äther gefällten. Ob Krystallwasser oder Krystallalkohol vorliegt, wurde nicht untersucht.

0·2442 *g* umkrystallisierte Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0·0377 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.(HCl)_2+4H_2O$	Gefunden
$4H_2O$.....	16·41	15·44

Digitized by Google

0·2065 *g* vacuumtrockene Substanz brauchen 11·0 *cm*³ zehntelnormaler Ag-Lösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_2$	Gefunden
2 Cl	19·31	18·88

6·5 *g* dieses sauren Chlorhydrates, das im Vacuum getrocknet war, entsprechend 5·2 *g* Base, wurde mit 8 *g* Phosphorpentachlorid in der Reibschale zusammengerieben, wobei unter Entwickelung von Salzsäure Verflüssigung der Masse eintrat,[1] dann in 40 *g* Phosphoroxychlorid aufgeschlämmt und hierauf durch 14 Stunden im Wasserbade bei 60° erhalten. Die Reactionsmasse, die aus einer weißen Ausscheidung und einer gelblichen Flüssigkeit bestand, wurde auf Schnee gegossen und wie bei den früher beschriebenen Versuchen verarbeitet. Auch hier wurde α-Isocinchonin vom Schmelzpunkte 127° (1·95 *g*) und in der ätherischen Mutterlauge weitere 1·5 *g* Base wiedergewonnen, die als Jodhydrat charakterisiert wurden.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Isocinchonin.

Dieselbe wurde nur auf eine Art, die auch negativ verlief, versucht. 4·2 *g* des neutralen Chlorhydrates, das bei 110° getrocknet war und 3·7 *g* Base entspricht, wurden mit 5·6 *g* Phosphorpentachlorid zusammengerieben, wobei sich die Mischung nicht verflüssigte, und nach Zusatz von 28·0 *g* Phosphoroxychlorid durch 8 Stunden bei 60° erhalten. In Äther giengen nach dem Ergebnisse der Titration 3·2 *g* Base über, die ein schwerlösliches neutrales Chlorhydrat lieferten. Die aus diesem abgeschiedene Base schmolz bei 127·5°. Es ist also nicht zu zweifeln, dass auch hier wieder das Ausgangsmaterial zurückerhalten worden war.

α- und β-Isocinchonin bleiben daher unter Umständen, unter welchen Cinchonin leicht ein Chlorid liefert, unverändert.

[1] Das saure Chlorhydrat scheint im Vacuum sein Krystallwasser nicht vollständig zu verlieren, wie ja die zu niedrig ausgefallene Chlorbestimmung andeutet.

Digitized by Google

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α- und β-Isocinchonin.

Nach O. Hesse[1] gehen Cinchonin und auch andere der Chinaalkaloide beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in acetylierte Basen über, die durch Ammoniak unverändert abgeschieden und in Äther aufgenommen werden können.

In derselben Weise haben wir α- und β-Isocinchonin zu acetylieren versucht.

Es wurde je 1 *g* der Basen mit 10 *g* Anhydrid im Wasserbade auf etwa 95° durch 5 Stunden erhalten, dann das Anhydrid abgedunstet und der syrupöse Rückstand mit Alkohol übergossen. Dieser wurde nochmals so weit eingedunstet, dass die Masse eben noch leichtflüssig blieb, dann auf Schnee gegossen, mit Äther überschichtet und so viel Sodalösung zugegeben, dass ein einfallender Tropfen nach vorhergegangenem Durchschütteln mit Äther keinen Niederschlag mehr erzeugte und die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagierte. Der ätherische Auszug wurde nach dem Trocknen mit geglühtem Glaubersalz auf ein geringes Volum abdestilliert und ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Es krystallisieren daraus die Basen in ihren charakteristischen Formen. Von α-Isocinchonin wurde 0·8 *g* zurück erhalten, von β-Isocinchonin 0·7 *g*. Nach dem Umkrystallisieren aus trockenem Äther schmolz das α-Isocinchonin bei 125°, das β-Isocinchonin bei 124°.

Außerdem wurde noch ein Theil der Basen ins Dijodhydrat, beziehungsweise neutrale Chlorhydrat verwandelt, die gleichfalls die charakteristischen Formen zeigten.

Es tritt also unter Umständen, unter welchen Cinchonin leicht acetyliert wird, abermals keine Reaction ein.

Höhere Temperatur haben wir nicht angewendet, da bei dieser voraussichtlich Umlagerung eintreten wird, nachdem Wright und Beckett bei Chinin und Chinidin[2] solche wahrgenommen haben.

---

[1] Liebigs Annalen, 205, 315.

[2] Jahresber. für Chemie, 1876, 813.

Digitized by Google

Einwirkung von Benzoylchlorid auf α-Isocinchonin.

Diese wurde auf dieselbe Weise vorgenommen, wie sie der eine von uns beim Cinchonin beschrieben hat.[1] Demgemäß wurden 3 Theile Base in 6 Theilen Benzol gelöst und 5 Theile Benzoylchlorid zugefügt; die klare Lösung veränderte sich beim Schütteln nicht, insbesondere trat keine Erwärmung ein, wie es beim Cinchonin der Fall ist. Dann wurde das Kölbchen in ein auf 90° erwärmtes Bad getaucht; schon nach einigem Umschwenken bemerkt man die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers, die sich anfangs zusehends vermehrt, nach 2 Stunden aber nicht mehr fortschreitet. Nach dem Erkalten abgesaugt, wurde die Masse mit trockenem Äther angerührt, um das überschüssige Benzoylchlorid möglichst zu entfernen, nochmals abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Die trockene Substanz wiegt jetzt 1·4 Theile.

Die Substanz ist neutrales chlorwasserstoffsaures α-Isocinchonin. Ein Theil wurde in wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und vorsichtig Sodalösung zugefügt, bis nach vorhergehendem Durchschütteln der folgende Tropfen keine Trübung mehr erzeugte. Der Ätherrückstand, mit alkoholischer Ätzkalilösung zur Verseifung des eben gebildeten Benzoylproductes gekocht, gab, eingedampft, mit HCl übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, keine Benzoesäure. Da möglicherweise schon anfangs durch die Natriumcarbonatlösung das Benzoylproduct hätte verseift werden können, wurde auch diese Lösung auf Benzoesäure geprüft, doch ebenfalls ohne Erfolg.

Dagegen wurde aus einem anderen Theile der Ätherlösung mit Leichtigkeit krystallisiertes α-Isocinchonin vom Schmelzpunkte 126° und das charakteristische Dijodhydrat erhalten. Dass das sogenannte neutrale Chlorhydrat vorliegt, ergab die Analyse. Hiebei wurde die Substanz als nahezu wasserfrei befunden, denn:

0·2887 *g* verloren im Vacuum 0·0045 *g*, bei 100° nichts mehr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HCl)+{}^1/_2H_2O$	Gefunden
H_2O	2·65	1·56

[1] Monatshefte für Chemie, 16, 159.

Digitized by Google

0·2842 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·1224 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HCl)$	Gefunden
HCl	11·02	10·95

Da bei der Einwirkung des Benzoylchlorids Zutritt von Feuchtigkeit sorgfältig vermieden war und trotzdem nahezu die Hälfte der Base in das Chlorhydrat übergieng, war anzunehmen, dass der andere Theil mit dem Benzoylchlorid in Reaction getreten und dadurch die Salzsäure des in Benzol unlöslich abgeschiedenen Salzes gebildet worden war.

Um diesen letzteren zu fassen, wurde mit der doppelten Menge der Versuch wiederholt und die Mutterlauge der Krystallisation noch durch 8 Stunden weiter erhitzt; während dessen sich nur noch kleine Mengen ausschieden. Das erste Ausscheidungsproduct wog 3·2 *g* und entspricht 2·8 *g* Base, also etwa der Hälfte der angewandten (6·0).

Aus der die Hälfte des verwendeten α-Isocinchonins enthaltenden Flüssigkeit wurde durch ungemein langwieriges, fractioniertes Fällen mit Ligroin oder Äther und Wiederauflösen mit Benzol endlich ein Körper im Gewichte von 1·2 *g* erhalten, der gelb gefärbt war und unter dem Mikroskope undeutlich krystallinische Körner aufwies. Die Substanz enthält Chlor und dürfte nach dem Chlorgehalte (4·65%) ein Gemenge oder hochmolecular sein.

Mit alkoholischem Kali unter Rückfluss eine Stunde gekocht, spaltet sie Benzoesäure ab und gibt eine Base an Äther ab, die nicht krystallisiert und auch kein krystallisierendes Dijodhydrat bildet, daher kein α-Isocinchonin ist. Danach lässt sich mit Wahrscheinlichkeit schließen, dass das α-Isocinchonin mit Benzoylchlorid nicht in glatter Weise reagiert, sondern eine tiefergehende Zersetzung stattgefunden hat. Die gelb gefärbte Substanz ist nach ihren Reactionen ein Benzoylderivat, aber einer anderen Base als des α-Isocinchonins, und darum ist dieser Nachweis für das α-Isocinchonin belanglos.

Ganz Ähnliches haben wir beim β-Isocinchonin gefunden.

Digitized by Google

β-Isocinchonin und Benzoylchlorid.

6 *g* Base, 12 *g* Benzol und 10 *g* Benzoylchlorid wurden 8 Stunden am Wasserbade erwärmt. Es schied sich wieder eine Krystallisation ab (2·6 *g*), die neutrales salzsaures α-Isocinchonin ist und keine Benzoesäure enthält.

Aus dem benzolischen Filtrate dagegen gelang es wieder, durch fractioniertes Fällen mit Ligroin ein Product im Gewichte von 3·8 *g* zu erhalten, das, mit Kalilauge verseift, Benzoesäure liefert (Schmelzpunkt 121·5°) und eine nicht krystallisierende Substanz von schwach basischem Charakter, die bestimmt nicht β-Isocinchonin ist. Nachdem auch die Benzoylierung keinen Aufschluss gebracht hatte, wurde die

Einwirkung von Phenylisocyanat

versucht, die im allgemeinen bei der Diagnose von Hydroxylgruppen zuverlässig ist. Da sie beim Cinchonin bisher noch nicht versucht worden ist, so haben wir zuerst dieses in Angriff genommen.[1]

Cinchonin. 3 *g* Cinchonin vom Schmelzpunkte 260°, aus mehrfach umkrystallisiertem Bisulfat, wurde feinst gepulvert mit 60 *cm*³ Benzol und 5 *g* Carbanil im Einschmelzrohre 7 Stunden im wallenden Wasserbade erhitzt, wobei endlich vollständige Lösung des Cinchonins eintrat. Die Flüssigkeit wurde im Vacuum abdestilliert, wobei das überschüssige Carbanil großentheils mitübergieng. Der Destillationsrückstand ist ein hellgelber dickflüssiger Syrup, der, mit wenig Benzol aus dem Destillationskolben herausgespült, alsbald zu einem

---

[1] Um ein geeignetes Lösungsmittel für Cinchonin zu finden, wurden einige annähernde Löslichkeitsbestimmungen gemacht.

0·056 *g* Cinchonin lösen sich noch nicht in 15 *cm*³ siedenden Benzols. Löslichkeit also unter 1 : 400.

0·052 *g* Cinchonin brauchen 9 *cm*³ einer Mischung von gleichen Volumtheilen Benzol und Chloroform. Löslichkeit circa 1 : 200.

0·044 *g* Cinchonin lösen sich in 3 *cm*³ siedenden Xylols (Siedepunkt desselben 138 bis 139°). Löslichkeit circa 1 : 70.

0·0525 *g* brauchen 8 *cm*³ einer Mischung von Xylol und Chloroform zu gleichen Theilen zur Lösung. Löslichkeit 1 : 150.

Digitized by Google

krystallinischen Magma erstarrt (3·2 *g*). Der Schmelzpunkt der abgesaugten Substanz liegt bei 195°, aus 50%-Alkohol umkrystallisiert steigt er auf 198° und bleibt daselbst bei nochmaligem Umkrystallisieren constant.

Das so erhaltene Urethan bildet große, dünne, leicht zerbrechliche Tafeln, welche unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol sind.

Zur Verbrennung kann man den lufttrockenen Körper verwenden, da derselbe weder im Vacuum, noch bei 100° an Gewicht verliert.

I. 0·2113 *g* gaben 0·5840 *g* CO_2 und 0·1203 *g* H_2O.
II. 0·1484 *g* gaben 0·4102 *g* CO_2 und 0·0868 *g* H_2O.
III. 0·1332 *g* gaben 0·3670 *g* CO_2; (die Wasserbestimmung ist verunglückt).
IV. 0 1714 *g* gaben 16·4 cm^3 N bei 16° und 724 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{26}H_{27}N_3O_2$	Gefunden			
		I	II	III	IV
C	75·47	75·38	75·39	75·15	—
H	6·60	6·38	6·56	—	—
N	10·20	—	—	—	10·62

0·8 *g* des Urethans wurden im Rohre mit 8 cm^3 Salzsäure (1:1) übergossen, wobei beim Schütteln unter Entwickelung von Gasbläschen (CO_2) vollständige Lösung eintrat, und dann bei 130° durch 2 Stunden erhitzt; beim Öffnen des Rohres war nur schwacher Druck merklich, mit Natronlauge im Überschuss versetzt, fällt ein weißer Niederschlag. Im Dampfstrome destilliert, gibt das Destillat die charakteristische Chlorkalkreaction als Beweis für das gebildete Anilin; das Cinchonin war natürlich durch die Wirkung der Salzsäure im geschlossenen Rohre umgelagert worden und als solches nicht mehr nachweisbar.

α-Isocinchonin. 3 *g* Base wurden in möglichst wenig Benzol gelöst und 2·5 *g* Phenylisocyanat zugefügt, die Mischung durch 8 Stunden im geschlossenen Rohre bei 100°. erhalten. Das Benzol wurde im Vacuum abdestilliert und der Rückstand mit Ligroin versetzt. Beim Stehen über Schwefelsäure und

Digitized by Google

Paraffin krystallisierte allmählich 1 *g* α-Isocinchonin unverändert aus.[1]

Die Mutterlauge der Krystallisation hinterließ nach vollständigem Eindunsten 4 *g* Rückstand, der fein zerrieben, mit kaltem Benzol digeriert, 2·2 *g* einer schwerlöslichen Substanz hinterließ, die bei 236° schmolz; aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man lange prismatische Nadeln vom Schmelzpunkte 236 bis 237°.

0·1306 *g* Substanz (sie verlor beim Trocknen nicht an Gewicht) gaben 16·0 *cm*³ N bei 18·5° und 725 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$	Gefunden
N	13·23	13·47

Der Körper ist daher Diphenylharnstoff, der durch den Einfluss von Feuchtigkeit auf das Phenylisocyanat entstanden ist.

Das benzolische Filtrat des Diphenylharnstoffs gibt mit Ligroin vermischt beim Eindunsten abermals α-Isocinchonin in zwei Krystallisationen von zusammen 1·7 *g*. Die Base ist nahezu völlig unverändert wiedergewonnen, Phenylcyanat also ohne Einwirkung.

β-Isocinchonin. 3 *g* Base, 5 *cm*³ Benzol, 5 *g* Carbanil wurden durch 9 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten war im Rohre eine Krystallisation (1·5 *g*) abgeschieden. Nach dem Absaugen aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt etwa die Hälfte der Substanz schon bei 167 bis 169°, der Rest erst bei 264 bis 265°; nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die erste Hälfte bei 167 bis 168°, dann nach Entwickelung einiger Gasbläschen setzt sich die Substanz an den Wänden des Röhrchens fest, um nun erst bei 265 bis 267° vollends zu schmelzen.

Das Filtrat der ersten Krystallisation aus der Darstellung wurde nochmals im Einschmelzrohre durch 8 Stunden erhitzt und gibt nochmals 1·5 *g* an Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol sofort bei 272 bis 273° schmelzen.

[1] Gelegentlich dieses Versuches wurde auch die Löslichkeit des α-Isocinchonins in Ligroin festgestellt. 0·086 *g* lösen sich in 6 *cm*³ kalten, niedrig siedenden Ligroins, also Löslichkeit circa 1 : 70.

Digitized by Google

Das Filtrat hievon wurde im Vacuum abdestilliert, der Rückstand dann in Alkohol gelöst und mit Normalsalzsäure titriert, von der 8·8 *cm*³ nöthig war entsprechend 2·6 *g* Base. Dabei schied sich ein Harz ab, welches die Krystallisation der freien Base verhindert. Die alkoholische Salzlösung concentriert, hinterließ 3 *g* eines neutralen Chlorhydrates, welches die charakteristischen Eigenschaften des neutralen β-Isocinchoninchlorhydrates besitzt. Also auch β-Isocinchonin tritt mit Carbanil nicht in Reaction.

Der Körper vom Schmelzpunkte 272 bis 273° ist identisch mit dem Triphenylisocyanurat Hofmann's,[1] wie Schmelzpunkt, Analysen, Löslichkeitsverhältnisse und die Krystallform (kleine Körner) zeigen. Ursprünglich[2] gab Hofmann als Schmelzpunkt 270° an, später[3] sagt er, dass es ihm erst durch mehrfaches Umkrystallisieren gelungen sei, denselben auf 275° zu erhöhen.

I. 0·1926 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0·4987 *g* CO_2 und 0·0676 *g* H_2O.
II. 0·1483 *g* Substanz gaben 16·0 *cm*³ N bei 17° und 723 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_7H_5NO)_x$	Gefunden I	Gefunden II
C	70·54	70·60	—
H	4·24	3·94	—
N	11·79	—	11·91

Auch der Körper mit den eigenthümlich doppelten Schmelzpunkten stimmt der Analyse nach auf die Formel $(C_7H_5NO)_x$.

I. 0·1039 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 0·2689 *g* CO_2 und 0·0368 *g* H_2O.
II. 0·0439 *g* ebenso getrocknet, gaben 4·8 *cm*³ N bei 17·5° und 721 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_7H_5NO)_x$	Gefunden I	Gefunden II
C	70·54	70·58	—
H	4·24	3·97	—
N	11·79	—	12·01

[1] Berl. Ber., 18, 3225.
[2] Berl. Ber., 18, 765.
[3] Berl. Ber., 18, 3225.

Digitized by Google

Die Substanz zeigt unter dem Mikroskope keinen einheitlichen Charakter; denn neben Körnern, die vollkommen denen des Triphenylcyanurates glichen, waren noch Tafeln zu bemerken, die vielleicht dem Diphenyldiisocyanurat angehören, das Hofmann[1] gleichfalls schon beschrieben hat. Demgemäß würde auch der Schmelzpunkt dieses Körpers nicht schwer zu deuten sein. Für diese Mischung eines bimolecularen mit einem trimolecularen Körper spricht auch die Molecular-gewichtsbestimmung, welche nach der ebullioskopischen Methode nach Beckmann mit Benzol als Lösungsmittel ausgeführt wurde.

Angewendet 21·91 *g* Benzol; $K = 26$.

Substanzmenge	Erhöhung	Procentgehalt der Lösung	Molecular-gewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
0·0952	0·042	0·43	270	für $C_{14}H_{10}N_2O_2$ 238
0·1862	0·080	0·85	277	
0·3757	0·153	1·71	292	für $C_{21}H_{15}N_3O_3$ 357
0·5366	0·214	2·45	299	für ein moleculares Gemisch beider 298.

α-Isocinchonin und β-Isocinchonin, in Benzol gelöst, reagieren mit Phenylisocyanat nicht. Letzteres gibt Veranlassung zur Polymerisation, welche bei ersterem nicht eintritt. Dass ein katalytischer Einfluss des β-Isocinchonins anzunehmen ist, geht auch daraus hervor, dass Phenylisocyanat, mit Benzol allein erhitzt, sicht nicht verändert.

Bei einem Versuche, in welchem 5 cm^3 Benzol und ebensoviel Phenylisocyanat verwendet und im Einschmelzrohre durch 24 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt worden waren, lieferte die fractionierte Destillation einen Antheil (5 cm^3), der unterhalb 100° übergieng, also hauptsächlich Benzol war, ein kleiner Antheil (1 cm^3) gieng von 100 bis 140° über, ein

[1] Berl. Ber., 3, 765 und 4, 246.

Digitized by Google

größerer, etwa 3 *cm*³, dann von 140 bis 160°, und 1 *cm*³ blieb im Fractionierkolben zurück, der aber fast ausschließlich wieder nur Cyanat war. Im Kölbchen hatten sich wenig Krystalle gebildet, die sich als Carbanilid durch die Form der Krystalle (lange Nädelchen) und den Schmelzpunkt von 237° charakterisieren ließen und deren Bildung durch Zutritt von etwas Feuchtigkeit sich erklärt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Isocinchonin.

Nachdem der Versuch, die Hydroxylgruppe im α- und β-Isocinchonin nachzuweisen, negativ verlaufen war, lag die Vermuthung nahe, dass die Basen den Sauerstoff als Ketonsauerstoff enthielten.

1 *g* α-Isocinchonin wurde genau nach der Vorschrift, welche Miller und Rohde[1] gegeben haben, mit 2 *g* 50%-Essigsäure, 12 *cm*³ Wasser und 0·4 *cm*³ frisch destilliertem Phenylhydrazin vermischt und durch 3 Stunden im Wasserbade bei 62 bis 68° erhalten. Die Flüssigkeit färbte sich hiebei nicht mehr als unter gleichen Umständen Phenylhydrazinlösung für sich. Die Mischung, die noch bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht sich selbst überlassen blieb, kam dann in 16 *cm*³ $1^1/_2$-normaler Natronlauge, wobei eine milchig getrübte Flüssigkeit resultierte, aus der sich beim Umschütteln bald ein rothbraunes, ziemlich zähe an den Wänden haftendes Öl abschied. Die Flüssigkeit wurde von dem harzigen Öle durch Glaswolle abgegossen. Das Öl wurde in Äther gelöst, die milchige Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, beide Ätherlösungen wurden mit Ätzkali getrocknet und nun langam verdunsten gelassen. Der Ätherextract aus der Flüssigkeit hinterließ einen Tropfen Phenylhydrazin, kenntlich am Geruche und der Schwerlöslichkeit des Chlorhydrates.

Die Lösung des Öls hinterließ eine homogene harzige Masse, welche, öfter mit Äther übergossen, schwierig krystallisierte, aber nach Lösen in Essigsäure und Zusatz von Jodkali durch anhaftendes Phenylhydrazin verschmierte Krystalle vom Ansehen des α-Isocinchonin-dijodhydrates gab. Nach

[1] Berl. Ber., 28, 1057.

Digitized by Google

nochmaligem Lösen in Essigsäure, Fällen mit Natronlauge und Ausäthern wurde die Base krystallisiert, vom Schmelzpunkte 126° und in allen Eigenschaften des α-Isocinchonins zurück erhalten (etwa 0·5 *g*). Daraus geht hervor, dass Phenylhydrazin auf α-Isocinchonin nicht einwirkt, dieses also auch keine Ketoneigenschaften hat. Zu demselben negativen Befunde kam im hiesigen Institute Herr Copony beim β-Isocinchonin.

Umlagerung von α- und β-Isocinchonin durch Erhitzen der sauren Sulfate.

Das Cinchonin geht beim Erhitzen des sauren Sulfates in festem Zustande auf 140° in das Cinchonicin über, welches wahrscheinlich identisch mit dem Cinchotoxin von Miller und Rohde ist, welches aus Cinchonin durch anhaltendes Erhitzen der Lösung in verdünnter Essigsäure entsteht. Cinchonicin sowohl wie Cinchotoxin sind nicht mehr Hydroxylverbindungen, sondern Ketoverbindungen.

Es war von Interesse, festzustellen, wie α- und β-Isocinchonin, bei denen der Nachweis der Hydroxylgruppe misslang, die aber auch nicht die Phenylhydrazinreaction der Ketogruppe geben, sich beim Erhitzen der sauren Sulfate verhalten.

α-Isocinchonin. Da ursprünglich der Versuch, das saure Schwefelsäuresalz $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4$ in krystallisiertem Zustande darzustellen, scheiterte, wurden sämmtliche Versuche mit einem syrupösen Sulfate ausgeführt, das durch Eindunsten einer Lösung desselben erhalten wurde, die aus Base durch Titration mit Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaction und Zusatz desselben Volumens an Säure dargestellt worden war. Später allerdings gelang es durch einen ähnlichen Kunstgriff wie bei der Darstellung des sauren Chlorhydrates, auch dieses Salz in krystallisierter Form zu erhalten. Man rührt nämlich den Syrup mit absolutem Alkohol an und fügt trockenen Äther zu. Doch sind hier die Ausbeuten viel schlechter, da der Syrup stets recht wasserhaltig ist und so vielfaches Aufnehmen mit Alkohol und Fällen mit Äther nöthig macht. Das so erhaltene Salz lässt sich auch aus Alkohol umkrystallisieren und kommt in Form feiner, sternförmig gruppierter Nädelchen heraus.

Digitized by Google

0·2652 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0·0375 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4+3^1/_2H_2O$	Gefunden
$3^1/_2H_2O$	13·85	13·46

0·2295 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0·1378 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	25·00	25·22

Die Umlagerung des Sulfates selbst wurde auf folgende Weise bewerkstelligt.

Die 11·5 *g* Base entsprechende Sulfatlösung wurde in flachen Schalen am Wasserbade bis zur Gewichtsconstanz eingetrocknet, sodann in einem auf 100° gestellten Trockenschrank noch durch eine halbe Stunde erhitzt. In der folgenden halben Stunde wurde die Temperatur allmählich auf 140° gesteigert und auf diesem Punkte belassen, bis eine herausgenommene Probe mit einer gesättigten Jodkalilösung keinen Niederschlag mehr gab, was eine weitere Stunde brauchte. Die gelbbraun gefärbte Schmelze wurde in warmem Wasser gelöst und nach dem Erkalten im Scheidetrichter mit Ammoniak und Äther geschüttelt, wobei die ausgefällte Base in Äther sich leicht löste.

A. Untersuchung der ätherlöslichen Base.

αi-Pseudocinchonicin. Der Äther wurde abdestilliert, die rückständige Base in verdünntem Alkohol aufgenommen und mit Oxalsäure neutralisiert. Das nach dem Einengen auskrystallisierte Oxalat ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht dagegen in heißem und lässt sich daraus bequem umkrystallisieren. Beim Umkrystallisieren ist jedoch zu wenig Wasser zu vermeiden, da sonst das Salz als fester Kuchen ausfällt. Aus nicht zu concentrierter Lösung erhält man das Salz in schönen weichen Schüppchen.

Es wurde nur die Krystallwasserbestimmung ausgeführt.

Digitized by Google

0·2359 *g* Substanz gaben bei 105° 0·0320 *g* Verlust.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2C_2O_4H_2+6H_2O$	Gefunden
$6H_2O$.....	13·74	13·57

Aus dem Oxalate wurde durch Zersetzen mit Ammoniak und Ausäthern die Base gewonnen und diese durch Salzsäure und Jodkali ins neutrale Jodhydrat verwandelt. Dieses ist in kaltem Wasser gleichfalls schwer löslich, während das Dijodhydrat zum Unterschiede vom α-Isocinchonin leicht löslich ist.

Das neutrale Jodhydrat ist leicht löslich in heißem Wasser und krystallisiert daraus in prismatischen Tafeln. Es schmilzt, zuvor entwässert, bei raschem Erhitzen bei 235 bis 236° (corr.), nachdem es sich bei 228° gebräunt hatte.

I. 0·1905 *g* Substanz verloren bei 105° 0·0090 *g* H_2O.
II. 0·2410 *g* trockene Substanz (bei 105°) gaben 0·1328 *g* AgJ.
III. 0·1190 *g* Trockensubstanz gaben 0·2360 *g* CO_2 und 0·0538 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)+H_2O$	Gefunden I
H_2O	4·08	4·72

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)$	Gefunden II	Gefunden III
J.....	30·05	29·77	—
C.....	54·01	—	54·10
H.....	5·50	—	5·06

Die freie Base, durch Zersetzen des Jodhydrates mit Natronlauge und Ausäthern gewonnen, hinterbleibt aus dem mit Ätzkali getrockneten Äther fest, aber nicht krystallisiert. Alle Versuche, Krystallisationen zu erzielen, scheiterten. Über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, zeigt sie den Schmelzpunkt von 73 bis 74°.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf *αi*-Pseudocinchonicin.

Dieselbe wurde genau in der Weise vorgenommen, wie sie früher beim α-Isocinchonin beschrieben ist. Die mit

Digitized by Google

Natronlauge ausgefällte und in Äther aufgenommene Base wurde mit Essigsäure neutralisiert; auf Zusatz von Jodkali fiel ein krystallinischer weißer Niederschlag aus.

0·1531 *g* Substanz verloren bei 105° 0·0079 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HJ+H_2O$	Gefunden
H_2O	4·08	5·16

0·1418 *g* Trockensubstanz gaben 9·2 *cm*³ N bei *t* = 23° und 732 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.(HJ)$	Gefunden
N	6·65	7·06

Daraus geht hervor, dass das Jodhydrat der unveränderten Base zurückgewonnen worden war, sie also mit Phenylhydrazin nicht reagiert.

Um anzudeuten, dass diese Base wie das Cinchonicin entsteht, sich aber von diesem durch das negative Verhalten gegen Phenylhydrazin wesentlich unterscheidet, benennen wir sie *αi*-Pseudocinchonicin.

B. Untersuchung der in den Äther nicht übergegangenen Base.

Die Ausbeute der als Oxalat abgeschiedenen ätherlöslichen Base beträgt etwa 40%; ungefähr 60% der ursprünglichen Base verbleiben daher beim Ausschütteln mit Äther in wässeriger Lösung. Um dieser habhaft zu werden, wurde die ausgeätherte Lauge bis zum dicken Syrup eingeengt, mit absolutem Alkohol das Ammoniumsulfat gefällt und das Filtrat von letzterem am Wasserbade solange mit Baryumcarbonat digeriert, bis die Schwefelsäure vollständig aus der Lösung verschwunden war. Beim Eindunsten des Filtrates vom Baryumsulfat hinterblieb ein Syrup.

Weder die freie Base, noch irgendein Salz derselben konnten in krystallisiertem Zustande erhalten werden, deshalb begnügten wir uns, festzustellen, ob sie mit Phenylhydrazin reagiert. Dieses ist thatsächlich ebenso der Fall wie beim Cinchonicin, und benennen wir sie deshalb α-Isocinchonicin.

Digitized by Google

Die Base wurde in gleicher Weise in Reaction mit Phenylhydrazin gesetzt, wie früher beschrieben. Schon beim Vermischen der Substanzen trat wie beim Cinchotoxin eine intensiv dunkelrothe Färbung ein. Beim Eingießen in Natronlauge trat unter Farbenwechsel ein reichlich gelblicher Niederschlag auf, der durch viel Äther ausgeschüttelt werden konnte. Die ätherische Lösung wurde durch Ätzkali getrocknet, wobei dieses eine eigenthümlich kirschrothe Färbung annahm und in einer Glasschale über Schwefelsäure allmählich verdunstet. Es fiel allmählich ein gelber Körper aus, der aus amorphen Klümpchen besteht.

Der Körper schmilzt vacuumtrocken bei 108 bis 109° unter starkem Aufschäumen. Er ist zerfließlich in Alkohol, unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther; setzt man letzteren Flüssigkeiten wenig Alkohol zu, so tritt sofort Lösung ein, ohne dass jedoch nach dem Abdunsten Krystallisation erfolgt.

Es wurde von der Substanz, die im Vacuum getrocknet war, die Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0·1420 *g* Substanz gaben bei 18° und 741 *mm* 17·5 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_4HC_6H_5$	Gefunden
N	14·58	13·89

Damit scheint erwiesen, dass hier thatsächlich Hydrazonbildung erfolgt ist.

Nachdem beim Erhitzen vom sauren Sulfate des α-Isocinchonins zwei Basen entstehen, von denen die eine das α-Isocinchonicin mit Phenylhydrazin reagiert, die andere, das *αi*-Pseudocinchonicin, dagegen ist, wurde das Verhältnis bestimmt, in welchem die beiden Basen entstehen und ob dasselbe von der Dauer des Erhitzens beeinflusst wird oder nicht.

Zu diesem Zwecke wurden folgende zwei Parallelversuche angestellt:

Von der eingedickten Sulfatlösung, die 20 *g* Base enthielt und 31 *g* wog, wurden je 4 *g* auf flache Uhrgläser abgewogen, am Wasserbade bis zum constanten Gewichte getrocknet, wobei die restierende Substanz 3·6 *g* wog. Nun wurden die beiden

Digitized by Google

Uhrgläser im selben Trockenschranke durch eine halbe Stunde bei 100° getrocknet, in der folgenden halben Stunde stieg die Temperatur auf 140° und wurde dann constant erhalten. Das eine Uhrglas blieb eine Stunde darin, das andere noch fünf weitere Stunden. Beide hatten noch 0·15 *g* an Gewicht verloren.

Die Schmelzen wurden gleichmäßig in 75 *cm*³ Wasser gelöst, ebenso viel Äther und 30 *cm*³ 20%-Ammoniak zugefügt und ausgeschüttelt, die Lauge noch zweimal mit je 50 *cm*³ Äther extrahiert, der Ätherrückstand mit Normaloxalsäure titriert. Sowohl bei kürzerem, wie bei längerem Erhitzen wurde dieselbe Menge (3·6 *cm*³) verbraucht, entsprechend 1·05 *g* Base; es entspricht dies etwa 40% der angewandten. Die beiden Basen, *αi*-Cinchonicin und *αi*-Pseudocinchonicin, entstehen daher gleichzeitig und nebeneinander und werden durch weiteres Erhitzen ineinander nicht übergeführt.

Unter diesen Umständen war auch eine quantitative Verfolgung der Umlagerung beim β-Isocinchoninbisulfat von Interesse. Dieselbe hatte Herr Medanich im hiesigen Laboratorium schon qualitativ durchgeführt und, wie schon erwähnt, gefunden, dass bei ihr eine einzige Base entsteht, welcher Ketoneigenschaften abgehen. Der Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, dass, anstatt eine halbe Stunde, 1½ Stunde auf 140° erhitzt wurde. Der Äther enthielt ebenso viel Base als in Form des Sulfates (3 *g* krystallisiertes = 1·9 *g* Base) angewandt wurde, denn der Äther brauchte zur Neutralisation der gelösten Base 6·3 *cm*³ Normalsalzsäure = 1·85 *g* Base.

Aus der eingedampften Lösung wurden 1 *g* neutrales Chlorhydrat und aus dessen Mutterlauge auf Zusatz von Jodkalium und Umkrystallisieren der Fällung 1·1 *g* Jodhydrat des β*i*-Pseudocinchonicins erhalten, also nahezu die theoretische Menge. Die Dauer des Erhitzens hat deshalb auch beim β-Isocinchonin keinerlei Einfluss auf die Umlagerung.

Digitized by Google

XIII. SITZUNG VOM 10. MAI 1900.

Der Secretär, Herr Hofrath Prof. V. v. Lang, legt eine Abhandlung von Herrn k. u. k. Oberst d. R. Ludwig v. Roskiewicz in Wien vor, betitelt: »Das Wiener Becken«.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens überreicht eine Abhandlung mit dem Titel: »Über einen Satz von Dirichlet«.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner legt eine Abhandlung des Herrn Dr. H. Mache vor: »Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektricicität. V. (Beobachtungen in Indien und Oberägypten.)«

Das w. M. Herr k. u. k. Intendant Hofrath F. Steindachner überreicht eine Abhandlung des Herrn Friedrich Siebenrock, Custos am k. k. naturhistorischen Hofmuseum in Wien, betitelt: »Der Zungenbeinapparat und Kehlkopf sammt Luftröhre von *Testudo calcarata* Schneid.«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Prof. Dr. K. Natterer: »Chemische Untersuchung von Wasser- und Grundproben, welche Regierungsrath Prof. J. Luksch gesammelt hat«, als ein Ergebnis der in den Jahren 1897 und 1898 stattgefundenen Expedition S. M. Schiffes »Pola« in der südlichen Hälfte des Rothen Meeres.

Digitized by Google

XIV. SITZUNG VOM 17. MAI 1900.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 108, Abth. I, Heft VIII bis X (October bis December 1899).

Das Ministère du Commerce, de l'Industrie, des Postes et des Télégraphes in Paris übersendet eine Mittheilung über die Verhandlungsgegenstände des in Paris am 1. bis 10. October 1900 stattfindenden Internationalen Congresses für Botanik, sowie die Einladung zur Theilnahme an demselben.

Das Curatorium der k. k. zoologischen Station in Triest dankt für die geschenkweise Überlassung einer Reihe von reclamierten fehlenden Bänden der Sitzungsberichte an die dortige Bibliothek.

Das c. M. Herr Prof. J. v. Hepperger in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Bahnbestimmung des Biela'schen Kometen aus den Beobachtungen während der Jahre 1845 und 1846«.

Das c. M. Herr Hofrath A. Bauer übersendet zwei im Laboratorium für allgemeine Chemie der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführte Arbeiten, und zwar:

I. »Zur Kenntnis der Überwallungsharze« (VI. Abhandlung), von Max Bamberger und Emil Vischner.
II. »Über das Vorkommen von freiem Erythrit in der *Trentepohlia Jolithus*«, eine vorläufige Mittheilung von Max Bamberger und A. Landsiedl.

Das w. M. Herr Director F. Brauer überreicht eine Abhandlung des c. M. Herrn Directors Theodor Fuchs: »Über

Digitized by Google

die bathymetrischen Verhältnisse der sogenannten Eggenburger und Gauderndorfer Schichten des Wiener Tertiärbeckens«.

Herr Prof. Dr. C. Diener überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn K. Bogdanowitsch in St. Petersburg verfasste Abhandlung: »Ein Beitrag zur Geologie der Westküste des Ochotskischen Meeres«.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner legt eine Arbeit des Herrn Dr. H. Benndorf vor: »Notiz über die photoelektrische Empfindlichkeit des Eises«.

Das w. M. Herr Director E. Weiß legt eine Abhandlung von Herrn Dr. A. Schobloch vor, welche den Titel führt: »Zur Statistik der Kometenbahnen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

K. k. Österreichisches General-Commissariat, Weltausstellung Paris 1900. Katalog der österreichischen Abtheilung. Hefte 1, 3, 4 *a*, 4 *b*, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11. Wien, 8°.

Digitized by Google

Zur Kenntnis der Überwallungsharze

(VI. Abhandlung)

von

Max Bamberger und **Emil Vischner.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Mai 1900.)

Trockene Destillation des Lariciresinols.

Die vorliegende Abhandlung betrifft die Resultate, welche bei der trockenen Destillation des Lariciresinols erhalten wurden, eine Arbeit, welche einer von uns bereits in einer früheren Publication[1] über die Überwallungsharze in Aussicht gestellt hat, und welche Untersuchung uns zur Aufhellung der Constitution des genannten Resinols nothwendig zu sein schien. Wir unternahmen es daher, vorerst eine Menge von circa 0·5 *kg* des reinen Lariciresinols aus dem Überwallungsharze der Lärche darzustellen, wobei sich zeigte, dass bei Ausführung dieser Operation fast ausschließlich die bei 97° schmelzende Modification erhalten wird, während der den höheren Schmelzpunkt von 169° zeigende Körper nur in kleinen Mengen resultierte, welcher Umstand seine Erklärung wohl darin findet, dass durch das zur Reindarstellung nöthige wiederholte Umkrystallisieren des Productes aus alkoholischer Kalilauge diese moleculare Umlagerung der Substanz bedingt wird.

Von diesem Materiale standen uns zu den weiteren Versuchen 427 *g* in wohlgetrocknetem Zustande zur Verfügung, und diese Menge wurde, in mehrere Retorten vertheilt, der trockenen Destillation unterworfen, wobei jede Retorte mit

[1] Monatshefte für Chemie, 20 (1899), 755.

Digitized by Google

einem Kühler in Verbindung stand, an den sich ein Fractionierkolben und eine U-Röhre als Vorlagen schlossen, von denen ersterer durch eine Kältemischung auf —20°, letztere durch feste Kohlensäure gekühlt war, und die bei der Destillation reichlich auftretenden Gase in einen Ehrenberg'schen Gasometer geleitet wurden.

Das Lariciresinol schmilzt beim Erhitzen zu einer lichtgelben Flüssigkeit und kommt unter ziemlich lebhafter Gasentwickelung zum ruhigen Kochen, wobei anfangs ein hell gefärbtes, dünnflüssiges Öl übergeht. Am weiteren Verlaufe der Destillation bilden sich dickflüssige Fractionen von kreosotartigem Geruche, und gegen Schluss der Operation scheiden sich unter gleichzeitiger Bildung weißer Dämpfe und Abspaltung von Wasser, sowie unter Zurücklassung glänzender Kohle in der Retorte, im Kühlrohre so bedeutende Mengen eines dunkel gefärbten, krystallisierten Körpers aus, dass man, um das Verstopfen zu vermeiden, genöthigt war, an Stelle des Kühlwassers einen Strom von heißem Wasser durch den Apparat fließen zu lassen.

Die bei der Destillation gewonnenen Gase enthalten Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe.

Das Destillat, das in einer Gesammtmenge von circa 257 *g* erhalten wurde, bestand aus einem wässerigen und einem öligen Theile, welch ersterer sich leicht durch Abgießen von letzterem trennen ließ.

Diese wässerige Lösung war schwach sauer und gab sehr intensive Aldehydreactionen,[1] indem fuchsinschweflige Säure stark blauviolett gefärbt und eine ammoniakalische Silbernitratlösung durch einige Tropfen sofort unter Spiegelbildung reduciert wurde.

Die gesammte Menge der Flüssigkeit wurde mit Kaliumbicarbonat zum Abstumpfen der Säure versetzt, der Aldehyd mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Natriumbisulfit geschüttelt und die so erhaltene Doppelverbindung mit Soda zerlegt, allein die Menge des auf diese Weise erhaltenen

[1] Schon bei der trockenen Destillation konnte man die Anwesenheit eines Gases beobachten, das einen äußerst stechenden Geruch besaß, der an die ungesättigten Aldehyde erinnerte.

Digitized by Google

Aldehydes war zu gering, um über die Eigenschaften desselben jetzt schon bestimmtere Angaben machen zu können, wobei noch zu bemerken kommt, dass sich auch bei der trockenen Destillation des aus dem Überwallungsharze der Schwarzföhre und Fichte gewonnenen Pinoresinols[1] ein Aldehyd, und zwar in größerer Menge als bei dem Lariciresinol bildet.

Nach zwölfstündigem Stehen der öligen Fraction zeigte sich diese fast erstarrt und vollständig durchsetzt von Krystallen, welche abgesaugt und mehreremale mit absolutem Alkohol gewaschen wurden.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Weingeist wurde eine in sehr schönen glänzenden Plättchen krystallisierende Substanz erhalten, die den Schmelzpunkt von 180° zeigte und sich leicht sublimieren ließ.

Der so gewonnene Körper zeigte alle Eigenschaften des bereits bekannten, aus dem Guajakharze dargestellten Pyroguajacins; es löste sich mit dunkelblauer Farbe in Vitriolöl und gab auch die von Doebner und Lücker[2] angegebenen Reactionen, nach welchen die alkoholische Lösung des Pyroguajacins, mit Chlorkalklösung vermengt, roth wird. Kocht man den Körper mit Schwefelsäure, so wird eine braune Lösung erhalten, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser ein gefärbtes Krystallmehl abscheidet, das sich in Weingeist mit blauer Farbe unter starker Fluorescenz löst.

Nachdem Herzig und Schiff[3] bei der Elementaranalyse des Pyroguajacins große Vorsicht empfehlen, wurde dasselbe nach deren Vorschrift im Schiffchen mit gepulvertem Bleichromat vermengt und bei der Analyse nachstehende Resultate erhalten:

I. 0·3390 *g* Substanz gaben 0·9585 *g* Kohlensäure und 0·2083 *g* Wasser.
II. 0·4020 *g* Substanz gaben 1·1380 *g* Kohlensäure und 0·247 *g* Wasser.
III. 0·2820 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·316 *g* Jodsilber.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 15 (1894), 505 und 18 (1897), 481.
[2] Archiv der Pharmacie, 234 (1896), 603.
[3] Monatshefte für Chemie, 19 (1898), 97.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{10}(OCH_3)OH$
	I	II	III	
C	77·11	77·18	—	77·22
H	6·82	6·81	—	6·96
OCH_3	—	—	14·80	15·30

Behufs weiterer Identificierung des Pyroguajacins wurde noch das Acetylderivat durch Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen, welches sich beim Eingießen der Lösung sofort ausscheidet, mehreremale aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und so in schönen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 122 bis 123° erhalten wurde.

Die Analyse[1] ergab nachstehende Resultate:

I. 0·2840 *g* Substanz gaben 0·762 *g* Kohlensäure und 0·168 *g* Wasser.

II. 0·2633 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·241 *g* Jodsilber.

III. 0·2666 *g* Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 13·9 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·004830 *g* zur Neutralisation brauchte.

IV. 0·3384 *g* Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 17·3 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·004830 *g* zur Neutralisation brauchte.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{12}H_{10}(OCH_3)OCH_3CO$
	I	II	III	IV	
C	73·17	—	—	—	73·77
H	6·57	—	—	—	6·56
OCH_3	—	12·07	—	—	12·70
C_2H_3O	—	—	19·32	18·92	17·59

Die Analysenresultate des Pyroguajacins und seines Acetylderivates lassen sich gut mit den von Herzig und Schiff[2] für dieselben aufgestellten Formeln in Einklang bringen.

[1] Die Acetylbestimmung wurde nach der Methode von Wenzel vorgenommen.

[2] Monatshefte für Chemie, 19 (1898), 95.

Digitized by Google

Es hat sich somit das Überwallungsharz der Lärche, aus welchem das Lariciresinol bereitet wurde, neben dem Guajakharz als ein weiteres Rohmaterial zur Gewinnung des Pyroguajacins erwiesen, welch letzterer Körper bereits von Pelletier und Deville[1] aus dem Guajakharz isoliert wurde.

Hlasiwetz[2] fand ihn regelmässig in den höchstsiedenden Theilen des Destillates des Guajakharzes, erhielt ihn auch bei der pyrogenen Zersetzung der Guajakharzsäure, und Doebner und Lücker[3] wiesen das Pyroguajacin auch in den Producten der trockenen Destillation von Guajakonsäure nach.

Aus den alkoholischen, von der Gewinnung des Pyroguajacins resultierenden Mutterlaugen ließ sich eine ebenfalls sehr schöne, dem genannten Körper ähnliche Substanz gewinnen, die aber nicht die glänzenden Krystallflächen desselben sondern ein mattes Aussehen zeigte. Der Schmelzpunkt liegt bei circa 140°, und ist dieses Product auch in Alkohol viel leichter löslich als das Pyroguajacin und haftet letzterem sehr hartnäckig an, weshalb es nöthig ist, dieses sehr oft umzukrystallisieren, um ein Product von constantem Schmelzpunkte zu erhalten.

Die Menge der mir zur Verfügung stehenden Substanz ist aber zu gering, um schon jetzt über dieselbe eingehend berichten zu können; es wird nöthig sein, eine ziemlich große Menge von Lariciresinol zu destillieren, um eine genügende Quantität des Körpers zum Studium zu erhalten.

Die vom ausgeschiedenen Pyroguajacin abgesaugte ölige Flüssigkeit wurde der fractionierten Destillation im Vacuum (33 bis 35 *mm*) unterworfen.

Bei Beginn der Operation konnte das Übergehen von Wasser beobachtet werden, aufgefangen wurden die Fractionen von 90 bis 110° und 200 bis 230°, von denen erstere eine fast farblose Flüssigkeit von guajacolähnlichem Geruche, letztere ein Öl von dickflüssiger Consistenz darstellt, das im Kühlrohre sofort krystallinisch erstarrte und hauptsächlich aus Pyro-

[1] Liebigs Annalen, 52 (1844), 402.

[2] Liebigs Annalen, 106 (1858), 381 und 119 (1861), 277.

[3] Archiv der Pharmacie, 234 (1896), 603.

Digitized by Google

guajacin bestand, das in der niedriger siedenden Fraction früher gelöst war.

Der im Vacuum von 90 bis 110° siedende Theil wurde wiederholt destilliert und schließlich eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 200 bis 202° gewonnen, welche alle Eigenschaften des Guajacols besaß, so z. B. wird dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schön smaragdgrün gefärbt, und ammoniakalische Silbernitratlösung wird sofort unter Spiegelbildung reduciert.

Die Analyse des Körpers lieferte nachstehende Resultate:

I. 0·2560 *g* Substanz gaben 0·6350 *g* Kohlensäure und 0·1535 *g* Wasser.
II. 0·3366 *g* Substanz gaben 0·834 *g* Kohlensäure und 0·2050 *g* Wasser.
III. 0·5975 *g* Substanz gaben nach Zeisel 1·1060 *g* Jodsilber.
IV. 0·7075 *g* Substanz gaben nach Zeisel 1·3410 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_4(OCH_3)OH$
	I	II	III	IV	
C	67·64	67·62	—	—	67·74
H	6·66	6·76	—	—	6·45
OCH_3	—	—	24·44	24·98	25·00

Die höchstsiedenden Theile der Öle enthielten außer dem Pyroguajacin noch Körper von Phenolcharakter, lösen sich sehr leicht in Kalilauge unter sofortiger Bräunung, geben mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung und reducieren sofort ammoniakalische Silbernitratlösung unter Spiegelbildung, und es ist daher immerhin wahrscheinlich, dass sich in diesen hochsiedenden Fractionen Pyrogalloläther befinden.[1]

[1] In einer bei circa 265° siedenden Fraction wurde nachstehender Methoxylgehalt gefunden: Gef. $OCH_3 = 21·9\%$, Ber. für $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\OCH_3\end{cases} = 22·1\%$.

Digitized by Google

Aus vorstehender Arbeit geht hervor, dass bei trockener Destillation des Lariciresinols nachstehende Producte erhalten wurden, und zwar in der Gesammtmenge des Destillates von circa 257 *g*:

Wässerige Flüssigkeit	circa	80 *g*
Rohguajacol	»	40
Fraction von 200 bis 230° (Vacuum)	»	30
Pyroguajacin	»	25
Undestillierbarer Rückstand	»	40
Verluste	»	42

Herrn A. Landsiedl, der uns bei dieser Arbeit unterstützte, sagen wir den besten Dank.

Digitized by Google

Erythrit in Trentepohlia Jolithus

(vorläufige Mittheilung)

von

Max Bamberger und **Anton Landsiedl.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Mai 1900.)

Während das Vorkommen von Erythrin, einer Verbindung des Erythrits mit Orsellinsäure, beziehungsweise Lecanorsäure,[1] in Pflanzenkörpern, und zwar in verschiedenen Flechtenarten bereits mehrfach constatiert wurde, ist freier Erythrit bisher nur in *Protococcus vulgaris*[2] aufgefunden worden.

Wir erhielten den letzteren nunmehr auch aus *Trentepohlia Jolithus* (mit ihrem älteren Namen *Chroolepus Jolithus*), als wir diese Alge im Extractionsapparate mit Äther extrahierten. Hiebei schieden sich im Kolben anfangs bräunlich gefärbte und krümelige, später fast rein weiße Krystallkrusten ab, aus denen durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig schließlich vollkommen wasserhelle Krystalle von sehr süßem Geschmacke erhalten wurden. Dieselben schmolzen bei 118° (uncorr.),[3] verbrannten beim Erhitzen auf dem Platinbleche unter Hinterlassung von sehr wenig Kohle und lieferten, der Elementaranalyse unterworfen, folgendes Ergebnis:

I. 0·2825 *g* Substanz gaben 0·4080 *g* Kohlensäure und 0·2075 *g* Wasser.

[1] Zopf, J. pr., *165*, 269.

[2] Lamy, A. ch., [3] *35* (1852), 129; *51*, 232.

[3] Ruff (B. *32*, 3672) gibt als Schmelzpunkt für *i*-Erythrit 120° (corr.), Griner (B. 26, 315 Ref.) 118° an.

Digitized by Google

II. 0·2652 *g* Substanz gaben 0·3821 *g* Kohlensäure und 0·1964 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_{10}O_4$
	I	II	
C.....	39·39	39·30	39·34
H.....	8·16	8·23	8·19

Die Moleculargewichtsbestimmung, nach der Gefrierpunktsmethode, im Eykmann'schen Depressimeter, mit Phenol als Lösungsmittel ausgeführt, ergab den Wert 149 (berechnet 122).

Die volle Übereinstimmung der von uns gefundenen Werte mit den aus der Formel $C_4H_{10}O_4$ sich berechnenden, sowie die oben angeführten Eigenschaften der fraglichen Krystalle beweisen zur Genüge, dass dieselben wirklich Erythrit[1] waren.

Außer diesem Resultate kann als vorläufiges Ergebnis unserer Untersuchung, zu welcher uns durch die Güte des Herrn Karl Haas eine Probe der Alge aus dem Stubaithale in Tirol zur Verfügung stand, noch angeführt werden, dass bei der Destillation der Alge mit Wasserdämpfen ein dickes, gelbes, ätherisches Öl erhalten wurde, das intensiv den charakteristischen Geruch der Alge besitzt, ferner dass es uns gelang, aus dem zähflüssigen und dunkelbraunrothen Verdampfungsrückstande des vom Erythrit getrennten ätherischen Extractes durch Behandeln mit Petroleumäther und Kneten der sich ausscheidenden fadenziehenden Masse mit Petroleumäther (wobei dieselbe brüchig wurde), Auflösen in Alkohol und Abdunsten einen klaren, braunen, lackartigen Körper abzuscheiden, der sich mit concentrierter Schwefelsäure dunkler färbt. Der mit dem Petroleumäther in Lösung gegangene und nach dem Abdestillieren als zähe, prachtvoll rubinrothe, klare Masse bleibende Antheil gibt mit concentrierter Schwefelsäure eine intensiv blaue Färbung.[2]

[1] Zur weiteren Identificierung wurde noch das Tetraacetylproduct desselben hergestellt, welches den Schmelzpunkt von 85° zeigte.

[2] De Bary (Ber. der naturf. Gesellsch. zu Freiburg, 1856, Nr. 13) und Rostafiński (Krakauer Akad. Ber., 20. Juni 1881) haben diese Reaction an Algen bereits beobachtet.

Digitized by Google

Bei der Destillation dieser rothen Masse mit Wasserdämpfen ergaben sich unter allmählicher Zersetzung eigenthümlich riechende Destillate, aus denen durch Ausschütteln mit Äther anfangs ölige, später consistente, fettartige Rückstände erhalten wurden, in die zerstreut krystallinische Partikel eingebettet waren. Die Abscheidung der letzteren gelang durch aufeinander folgende Behandlung mit Alkohol, Äther und Chloroform, wobei vollkommen farblose Krystalle erhalten wurden. Auf eine nähere Untersuchung derselben musste jedoch vorläufig wegen Mangel an Material verzichtet werden.

Digitized by Google

Über die Moleculargröße und Dampfdichte des Schwefels

(I. Abhandlung)

von

Otto Bleier und **Leopold Kohn** †.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1900.)

A. Historisch-Kritisches.

Dem Schwefel wurde lange Zeit auf Grund von Bestimmungen, die Dumas[1] und Mitscherlich,[2] sowie V. und C. Meyer[3] bei Temperaturen zwischen 490° und 530° ausgeführt hatten, und die in guter Übereinstimmung den Durchschnittswert einer — auf Luft bezogenen — Dichte $D_l = 6 \cdot 6$ ergeben hatten, was einem Molekelgewicht von etwa 192 entspricht, für niedere Temperaturen ein aus 6 Atomen bestehendes Molecül zugesprochen, während anderseits ein Molecül S_2 durch Bestimmungen bei hohen Temperaturen von Deville und Troost,[4] Bineau,[5] V. und C. Meyer[6] nachgewiesen wurde.

Insonders die Bestimmungen von V. Meyer und V. Meyer und Biltz[7] haben die Existenz und Beständigkeit eines zwei-

[1] A. ch. ph., 50, 178; Pogg., 21, 559 (1832).
[2] Pogg., 29, 217 (1833).
[3] Berl. Ber., 12, 2259 (1878).
[4] Ann. ch. ph. [3] 58, 257 (1860).
[5] Ann. ch. ph. [3] 59, 456 (1860).
[6] Berl. Ber., 13, 1115 (1879).
[7] Zeitschrift für phys. Chemie, IV, 266 (1889).

Digitized by Google

atomigen Schwefelmolecüles in dem Temperaturintervalle von 900 bis 1700° mit Sicherheit dargethan.

Die Angaben über die Existenz eines sechsatomigen Schwefelmolecüles bei niederer Temperatur schienen hingegen noch der Bestätigung bedürftig und wurden daher von H. Biltz[1] im Jahre 1888 zum Gegenstande einer überaus sorgfältigen Prüfung gemacht. Seine sehr mühevollen, mit großem experimentellen Geschick und allen erdenklichen Vorsichtsmaßregeln angeordneten Bestimmungen, für die er sowohl das V. Meyer'sche Luftverdrängungsverfahren, als auch das Dumas'sche, sowie eine Modification dieses letzteren Verfahrens, das ein Arbeiten unter einem gleich einer Verdünnung wirkenden Überschusse von Stickstoff gestattete, heranzog, ergaben im wesentlichen, dass der Schwefeldampf bei der Temperatur von 518° nicht, wie früher behauptet, die constante D_l von 6·6 (Dichte auf $O_2 = 1$ bezogen: $D_0 = 6{\cdot}0$) besitzt. Vielmehr fand er nach dem Luftverdrängungsverfahren für den Schwefeldampf bei dieser Temperatur Werte, die je nach der Menge der eingebrachten Substanz zwischen $D_l = 4{\cdot}3$ bis $7{\cdot}1$ schwanken, nach dem Dumas'schen Verfahren Werte in den näher liegenden Grenzen 6·8 bis 7·46 D_l, die aber bei der erwähnten Modification des Verfahrens bis auf 4·25 sinken. Im Intervalle von 468 bis 606° variieren die Dichten des Schwefeldampfes von 7·8 bis 4·7 (nach Dumas) oder 7·3 bis 3·5 (nach V. Meyer).

Aus seinen Versuchen schließt nun Biltz, dass erstens Molecüle S_6 als solche nicht existieren, der Schwefel vielmehr im Gaszustande nur Molecüle von der Größe S_2 besitzt. Die abnorm hohen Dichten, die man bei Temperaturen unterhalb 800° für den Schwefeldampf finden könne, lassen auf ein höheres Molecül keinen Schluss zu, der willkürlich zu S_5, S_7 u. s. f. führen könne; sie seien vielmehr dadurch zu erklären, dass der Schwefel bei Temperaturen unter 800° noch nicht in vollkommenen Gaszustand übergegangen sei, und daher den Gasgesetzen nicht folge.

---

[1] Berl. Ber., *21*, 2013 f. und Zeitschrift für physikalische Chemie, II, 920 ff. (1888).

Digitized by Google

Bei aller Anerkennung der hohen Bedeutung der Biltzschen Arbeit sind weder die Versuche Biltz', noch die Schlüsse, die er aus ihnen zog, unbestritten geblieben. Zunächst hat schon Biltz selbst erklärt, dass die Resultate seiner nach dem V. Meyer'schen Verfahren ausgeführten Bestimmungen auf besonderen Wert nicht Anspruch erheben können, weil das Princip der V. Meyer'schen Methode bei Dämpfen, die noch nicht in den vollkommenen Gaszustand übergegangen sind, sowie bei dissociierenden Gasen versagt.

In der That müssen die nach dem Luftverdrängungsverfahren angestellten Schwefel-Dampfdichtebestimmungen von Biltz trotz der großen Mühe und Sorgfalt, die sie gekostet, als wertlos beiseite geschoben werden. Denn einerseits liefert das V. Meyer'sche Verfahren, worauf später noch eingegangen werden wird, bei dissociierenden Substanzen nicht nur absolut unrichtige, sondern auch relativ schwer vergleichbare Zahlen, anderseits müssen auch, was bisher unbeachtet geblieben ist, in der bei 518° ausgeführten Versuchsreihe einige Bestimmungen Biltz' mit einem experimentellen Fehler behaftet sein, der wohl darin gelegen sein mag, dass er ohne Indicien für eine vor frühzeitiger Totaldiffusion noch vollendete Verdampfung des Schwefels mit der Menge der eingebrachten Substanz immer höher gieng. Nur so sind die ganz hohen Werte, die Biltz bei Anwendung großer Substanzmengen nach dem V. Meyer'schen Verfahren bei 518° erhielt, zu erklären, Werte, die einmal in einem theoretisch ganz unmöglichen Verhältnisse zu den mit geringeren Substanzmengen erhaltenen Werten stehen, anderseits sogar absolut die nach Dumas bei derselben Temperatur erhaltenen Werte übersteigen, was nach dem Wesen der V. Meyer'schen Methode ausgeschlossen erscheint, da dieselbe infolge der Verminderung des Partialdruckes durch das anwesende Sperrgas bei dissociierenden Substanzen immer zu bedeutend geringeren Dichten führen muss.

Thatsächlich greift die der Biltz'schen Arbeit folgende Discussion ohne weiteres Eingehen auf die Bestimmungen nach V. Meyer nur die vom theoretischen, wie experimentellen Standpunkte einwandfreien Versuche nach Dumas auf: Da

Digitized by Google

wird zunächst von verschiedenen Seiten (Ramsay,[1] Riecke,[2] Ostwald,[3] Nernst[4]) betont, dass der Schwefeldampf bei den von Biltz für die Dumas'schen Bestimmungen herangezogenen Temperaturen alle Merkmale eines dissociierenden Gases aufweist, indem seine Dichte sowohl bei steigender Temperatur und gleichem Drucke, als auch bei constanter Temperatur und sinkendem Drucke abnimmt. Im Gegensatze zu Biltz nehmen die consequent auf den Anschauungen der kinetischen Gastheorie fußenden Forscher auf Grund der Resultate der Biltz-schen Bestimmungen an, dass die abweichenden Werte der Dampfdichte ihre Ursache in einer Verschiedenheit der Moleculargröße finden, und ziehen den Schluss, dass es neben dem zweiatomigen Schwefelmolecül bei niedrigen Temperaturen noch ein größeres Molecül in Dampfform geben müsse, welches bei den von Biltz verwendeten Temperaturen bereits dissociiere, so dass der Schwefeldampf bei diesen Temperaturen ein Gemenge von diesem größeren Molecüle und den Molecülen S_2 vorstelle. Was die wirkliche Größe dieses in Dampfzustand noch existenzfähigen, größeren Molecüles betrifft, so gestattet das von Biltz erbrachte experimentelle Material, dem Biltz selbst[5] eine solche Deutung und weitergehendes Beweisvermögen nicht zuerkennen will, den vom Standpunkte der Molekelassociation ausgehenden Autoren nur sehr hypothetische Schlüsse.

Ramsay[6] war der erste, der die Resultate von Biltz durch die Annahme der damals bereits durch die Beckmann-schen Bestimmungen wahrscheinlich gemachten Existenz von Molekeln S_8 erklären zu können glaubt, sowie er auch — im Gegensatze zu Biltz — die Existenz von Molekeln S_6 durch die Biltz'schen Versuche nicht ausgeschlossen erachtet, da er den bei 520° ausgeführten Bestimmungen bei Fehlern bis

---

[1] Zeitschrift für phys. Chemie, III, 67, 1889.
[2] Riecke, ebenda, VI, 430, 1890.
[3] Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., I. Bd., S. 2188.
[4] Theoretische Chemie, (2. Aufl.), S. 415.
[5] Zeitschrift für phys. Chemie, III, 228, 1889.
[6] Ebenda, l. c.

Digitized by Google

zu 10% eine derartige discernierende Genauigkeit nicht zusprechen kann.

Dennoch benützt Riecke[1] diese Resultate, um aus ihnen auf Grund seiner Ableitungen eines Gesetzes der stufenweisen Dissociation sowohl das größtmögliche Schwefelmolecül mit S_8 zu berechnen, als auch die intermediäre Existenz von Molekeln S_6 mathematisch zu erweisen, so dass er die Dissociation des Schwefeldampfes durch das Schema dargestellt sehen will: $S_8 = S_6 + S_2$, $S_6 = 3S_2$. Diese Hypothese wurde hervorgerufen durch eine auffallende Ausbuchtung in der von Biltz auf Grund seiner Dumas-Bestimmungen gezeichneten Dissociationsisobare.[2] Nun weisen aber diese Bestimmungen Abweichungen von 8 bis 10% auf, während Fehler von nur 5% genügen würden, um die Abweichung dieser Ausbuchtung von der regulären Curve zu erklären. Dieselbe kann also wohl eine rein zufällige sein. Die Riecke'sche Hypothese erscheint uns demnach, so einwandfrei sie auch in theoretischer Hinsicht ist, als experimentell noch nicht gestützt.

So wird denn der hypothetische Charakter dieser Ansichten auch in den Lehrbüchern (Nernst, Ostwald) betont, und der letztere erneuert nochmals eine bereits von Ramsay ausgesprochene Forderung, indem er darauf hinweist,[3] dass zur definitiven Entscheidung über die Größe des in Dampfform noch existenzfähigen größeren Schwefelmolecüles noch weitere Versuche, und zwar bei tieferen Temperaturen nothwendig seien.

Zwar hat schon C. Schall[4] zu eben dem Zwecke mit Hilfe der von ihm ausgearbeiteten Methode der Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Drucke Dichtebestimmungen des Schwefeldampfes bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt. Aber seine Resultate sind so ungenau, dass sie kaum hinreichen, die Ergebnisse von Biltz zu bestätigen, geschweige denn als experimentelles Material für weitergehende Schlüsse zu dienen. Diese Ungenauigkeit ist theilweise in der Methode selbst begründet, theils der Ausführung zuzuschreiben. Vor

[1] L. c.

[2] L. c., p. 940.

[3] Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., II, 2, S. 328 (1897).

[4] Berl. Ber., *23*, 1701 (1890).

Digitized by Google

allem ist es klar, dass bei Bestimmungen mit Wägungen von 3 bis 5 *mg* und Ablesungen von 3 bis 5 *mm* Fehler von 4 bis 5% a priori unvermeidlich sind. Dazu kommt, dass Schall die Erfahrungen von V. Meyer in Bezug auf Form der Verdampfungsgefäße und Höhe der Anheizung unberücksichtigt gelassen hat. So ist es ganz erklärlich, dass seine vier Bestimmungen im Phenanthrendampfe untereinander Abweichungen von mehr als 15% aufweisen und seine Bestimmungen im Diphenylamindampfe zu hoch ausgefallen sind, weil die Art seines Arbeitens eine vorzeitige Condensation des Dampfes im kalten Theile des Apparates nothwendig zur Folge haben muss. Übrigens sind die Bestimmungen von Schall schon aus dem Grunde kaum von Wert, weil die den Dichten entsprechenden Druckangaben fehlen.

Aus dem gleichen Grunde sind die Versuche von Krause und V. Meyer[1] wertlos, die nach der von R. Demuth und V. Meyer[2] ersonnenen Modification des gewöhnlichen Luftverdrängungsverfahrens angestellt sind und bei denen die Dampfdichte des Schwefels bei der Temperatur seines eigenen Dampfes (445°) bestimmt wurde. Dasselbe gilt von den — übrigens nur ganz nebenbei erwähnten — Bestimmungen von Neuberg.[3]

Indessen ist auf anderem Wege Material für die Beantwortung der Frage nach der Moleculargröße des Schwefels erbracht worden.

In dem Maße, als die osmotischen Methoden zur Bestimmung des Molekelgewichtes ausgebildet wurden, sind sie zur Lösung der verschiedensten schwebenden Fragen herangezogen worden. Es ist daher nicht verabsäumt worden, die Moleculargröße des Schwefels auf dem Wege des Lösungsverfahrens zu ermitteln, und eine namhafte Zahl von Forschern hat sich bemüht, Klarheit in dieser Frage zu schaffen. Denn interessanterweise sind auch bei den nach den osmotischen Methoden ausgeführten Bestimmungen die Resultate lange Zeit

[1] Zeitschrift für phys. Chemie, VI, 5, 1890.

[2] Berl. Ber., *23*, 311 (1890).

[3] Berl. Ber., *24*, 2544 (1891).

Digitized by Google

gleich fraglich geblieben und haben — wenn überhaupt — erst in jüngster Zeit zur Entscheidung geführt.

Nach Paternó und Nasini,[1] die zuerst nach dem kryoskopischen Verfahren in Benzol eine S_6 entsprechende Molekelgröße gefunden hatten, ein Resultat, das unbestätigt blieb und höchstwahrscheinlich fehlerhaft ist, schritt Beckmann[2] mit gewohnter Exactheit an eine Untersuchung. Seine in Schwefelkohlenstoff nach der Siedemethode ausgeführten Bestimmungen zeigten, dass dem gelösten Schwefel höchstwahrscheinlich die Formel S_8 zukommt, sind jedoch, seiner eigenen Meinung zufolge nicht genau genug, um mit unfehlbarer Beweiskraft zwischen den nur um 32 Einheiten auseinander liegenden Werten S_8 und S_9 die Entscheidung zu bringen. Eine Reihe von Autoren hat dann nach Beckmann das von ihm gefundene Molekelgewicht von S_8 bestätigt, so Hertz,[3] der im Naphthalin nach der Gefriermethode, Helff,[4] der im siedenden Schwefelkohlenstoff fast dieselben Werte wie Beckmann erhielt, Sakurai[5] und H. Biltz,[6] der im Nitrobenzol nach der Siedemethode ein Molekelgewicht zwischen S_7 und S_8 fand. (Zu diesen Bestimmungen von Biltz ist übrigens zu bemerken, dass sie mit Hilfe einer noch nicht sichergestellten Siedeconstante des Nitrobenzols gerechnet sind.)

Die demnach ziemlich sicher erscheinende Moleculargröße S_8 wurde aber wieder in neuerer Zeit durch zwei Arbeiten in Frage gestellt. In einer ausgedehnten Arbeit haben Orndorff und Terasse[7] wohl im siedenden Naphthalin, Xylol und Phenetol und im erstarrenden Diphenyl die Größe S_8, aber im siedenden Toluol und Schwefelkohlenstoff S_9, im erstarrenden Naphthalin S_7 und im Schwefelchlorür S_2 gefunden. S. D. Gloss[8] wieder hat mit verschiedenen Schwefelmodificationen im Naphthalin und Phosphor, nach der Gefriermethode arbeitend, Werte

[1] Berl. Ber., *21*, 2153 (1888).

[2] Zeitschrift für phys. Chemie, V, 76 (1890).

[3] Zeitschrift für phys. Chemie, VI, 358 (1890).

[4] Ebenda, XII, 200 (1893).

[5] Proc. Chem. Soc. 1892, 151—153; Journ. Chem. Soc. 1892, 989—1002.

[6] Ebenda, XIX, 425 (1896).

[7] Amer. chem. Journal, 18, 173 ff. Chem. Centr., 1896, I, 949.

[8] Journal für phys. Chemie, 2, 421 ff. Centralblatt, 1899, I, 97.

Digitized by Google

erhalten, die schwer eine Entscheidung zwischen S_8 und S_9 gestatten. Diese Entscheidung versucht Barnes[1] zu bringen, der nach einer sehr exacten, theoretisch interessanten Methode in Schwefelkohlenstoff arbeitend, den Wert S_8 für einzig richtig und S_9 für ausgeschlossen erklärt. Die in sich widerspruchsvollen und höchst sonderbaren Resultate von Orndorff und Terasse werden endlich vollständig widerlegt durch die eingehenden und höchst exacten Versuche von Aronstein und Meihuizen,[2] die, in Toluol, Xylol, Naphthalin und Schwefelkohlenstoff arbeitend, somit oberhalb wie unterhalb der Umwandlungstemperatur von rhombischen in monoklinen Schwefel, sowie ober- und unterhalb seines Schmelzpunktes die constante Molekelgröße S_8 erhielten.

Die Molekelgröße des gelösten Schwefels mag sonach als die S_8 entsprechende erwiesen gelten, die Größe des Schwefeldampfmolecüles muss aber in kritischer Einschätzung der bisher vorliegenden experimentellen Daten und der daran geknüpften Betrachtungen, die wir uns der Wichtigkeit der Frage wegen hier so vollständig wiederzugeben gestattet haben, als noch nicht bestimmt und die Frage der endgiltigen Entscheidung harrend bezeichnet werden, eine Entscheidung, die nur durch Versuche erbracht werden kann, die ein Arbeiten bei bedeutend tieferen als den bislang herangezogenen Temperaturen erlauben müssen.

Zur Lösung der zweiten schwebenden Frage aber, für die Klarlegung des Dissociationsvorganges des Schwefeldampfmolecüles, bleibt noch die experimentelle Feststellung der Dissociationsisothermen, das heißt, die Ermittelung der Dichten des Schwefeldampfes als Function des Druckes bei den einzelnen Temperaturen ein unbedingtes Erfordernis, dessen Nothwendigkeit von Ostwald besonders hervorgehoben wird.

Nach diesen beiden Richtungen haben wir uns in der vorliegenden Arbeit bemüht, experimentelles Material herbeizuschaffen und die bisherigen Kenntnisse zu erweitern.

---

[1] Ebenda, *3*, 151 ff.; Centralblatt, 1899, I, 1233.

[2] Verh. der königl. Akad. der Wissensch, zu Amsterdam, Juli 1898. Centralblatt, 1898, II, 1194 und 1900, I, 392 f.

Digitized by Google

B. Einleitende Vorbemerkungen.

Durch eine neue Methode der Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Drucke,[1] die wir im Vorjahre ausgearbeitet und veröffentlicht haben, waren wir in der Lage, Dampfdichtebestimmungen von Substanzen tief unter ihrem normalen Siedepunkte mit großer Genauigkeit auszuführen. Indem wir daran giengen, unser Verfahren zu neuerlichen Bestimmungen der Dampfdichte des Schwefels zu verwerten, waren wir der Ansicht, dass, insoferne es uns befähigte, Bestimmungen bis 260° unter dem Siedepunkte des Schwefels auszuführen, wir hiedurch bis zu jenen genügend tiefen Temperaturen hinabsteigen könnten, bei denen sich die Dampfdichte constant erweisen würde, weil da — wie auch Ramsay glaubte — das große S-Molecül noch vollkommen stabil sein könnte, und — wie dies bei den Molecülen P_4 und As_4 in ziemlich weitem Temperaturintervalle der Fall ist — noch keinerlei merkliche Dissociation in kleinere Molecüle zeigen würde.

Unsere ersten, bei den Temperaturen des siedenden Chinolins (236°), Äthylbenzoat (214°) und Dimethylanilin (193°) ausgeführten Bestimmungen ergaben nun Zahlen, welche diese Ansicht zu bestätigen schienen, indem sie dem S_8 entsprechenden Molekelgewicht von 256 überaus nahe kamen. Die auf $O_2 = 1$ bezogenen Dichten wurden alle zwischen 7·5 und 7·9 gefunden (berechnet 8·0). Der Schluss auf Existenz und Beständigkeit eines Molecüles S_8 mochte also wohl erlaubt erscheinen. Wir mussten aber bald einsehen, dass die Differenzen der gefundenen Werte die Fehlergrenze unserer Versuchsanordnung überschritten. Da wir außerdem eine vollkommene Beziehung zwischen der Größe der gefundenen Dichten und den angewandten Temperaturen und Drucken zu erkennen vermochten, so mussten wir der Erkenntnis Raum geben, dass der Schwefeldampf auch schon bei diesen tiefen Temperaturen sich im Dissociationszustande befinde.

Hiemit war es aber nicht mehr zulässig, aus den bei unseren Versuchen erhaltenen Dichten schlankweg eine Molekel-

[1] Bleier und Kohn, Monatshefte für Chemie, XX, S. 505 ff. und S. 909 ff.

Digitized by Google

größe S_8 des Schwefels zu erschließen. Wir wären sonst in denselben Fehler verfallen, der seinerzeit zu der irrigen Annahme der Molekelgröße S_6 geführt hatte. Denn inconstante, um den Wert 7·8 schwankende Dichten konnten ebenso gut einem im Dissociationszustande befindlichen Schwefelmolecüle S_9 oder S_{10} entsprechen. Um einwandfrei nachzuweisen, dass S_8 der wirkliche Wert des größten, im Dampfzustande noch existenzfähigen Schwefelmolecüles sei, blieb uns, da ein Herabgehen mit der Temperatur unter 180° aussichtslos und unthunlich war, nur der folgende, wohl mühevolle, aber exacte Weg. Wenn wir zeigen konnten, dass bei gleicher Temperatur und allmählich gesteigertem Drucke die Dichte des Schwefeldampfes sich dem Werte 8 immer mehr nähere, aber so allmählich, dass sie ihn nie überschreitet, also asymptotisch, und wenn sich diese asymptotische Annäherung an S_8 für mehrere Temperaturen nachweisen ließ, dann war wohl mit zweifelausschließender Sicherheit dargethan, dass ein höheres Schwefelmolecül überhaupt nicht existiere und dass S_8 die wahre Moleculargröße des Schwefels in Dampfform bei den tiefen Temperaturen darstelle.

Wir verhehlten uns nicht, dass der hier angedeutete Weg eine völlige Verschiebung unserer Aufgabe in sich schloss, die nun nicht mehr darauf hinausgieng, Molekelgrößen zu ermitteln, sondern Dissociationserscheinungen quantitativ zu verfolgen, und wir waren uns wohl bewusst, dass eine Erfolg verheißende Inangriffnahme dieses Problems ganz besondere Ansprüche an die Methodik stelle.

Abgesehen davon, dass irgendwelche Deductionen erst aus einer sehr großen Zahl in Einklang stehender Bestimmungen zu ziehen erlaubt sein würden, mussten die Anforderungen an die Genauigkeit der Bestimmungen bedeutend verschärft werden: Fehler von 2 bis $2^1/_2\%$ nach jeder Seite, Limiten, die sonst bei Dampfdichtebestimmungen, insbesondere im Vacuum sicherlich als nicht zu weit gegriffen gelten dürften, durften, als die Beziehungen der Resultate vollkommen verwischend und den Gang der Isotherme in hohem Maße beeinflussend, nicht unterlaufen. Eine Fehlergrenze von höchstens 1% der Resultate war anzustreben und dies bei Bestimmungen, bei denen mit

Digitized by Google

Herabminderung des Anfangsdruckes und der Substanzmenge einerseits, mit Steigerung dieser beiden Factoren anderseits, um möglichst ausgedehnte Curven zu erhalten, bis zu den Extremen gegangen werden sollte, was eine bedeutende Erschwerung der Versuchsbedingungen in sich begreift.

Aber selbst wenn die Vervollkommnung der Methode das geforderte Höchstmaß der Genauigkeit gewährleisten konnte und wenn unseren Experimentalbefunden eine derartige Sicherheit innewohnen sollte, so war damit über den absoluten Wert der von uns erhaltenen Zahlen noch nicht entschieden. Es galt vor allem zu bedenken, ob unsere Methode überhaupt oder wenigstens in dem vorliegenden Falle die Möglichkeit bietet, für die Dampfdichte eines dissociierenden Körpers allgemein giltige Zahlen zu geben.

Denn da unsere Methode, gleich der von V. Meyer und Schall etc. das Princip der Sperrluft verwendet, musste zunächst klar gestellt werden, inwieweit sie des Mangels der genannten Methoden — bei dissociierenden Substanzen unbrauchbar zu sein — frei ist. Da die Erwägungen, aus welchen wir die Überzeugung von der Anwendbarkeit unserer Methode geschöpft haben, nicht nur im Mittelpunkte der vorliegenden Arbeit stehen, sondern überhaupt von principieller Wichtigkeit für die Grenzen unseres Verfahrens sind, so sei es uns gestattet, dieselben im folgenden ausführlicher darzulegen.

C. Anwendbarkeit der Methode bei dissociierenden Dämpfen.

a) Vorbemerkungen.

Die Unbrauchbarkeit des V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahrens für dissociierende Dämpfe beruht, wie dies Nernst[1] insbesonders überzeugend darlegt, auf der Thatsache, dass bei diesem Verfahren der Partialdruck, unter dem sich die verdampfende Substanz befindet, kein constanter oder bestimmbarer ist. Er sinkt vielmehr vom Boden der Birne an, wo er, da hier der Substanzdampf als kaum mit der Sperrluft vermischt angenommen werden kann, gleich dem Atmosphären-

[1] Theoretische Chemie (2. A.), S. 246, 413.

Digitized by Google

druck gesetzt werden darf, bis zum Drucke 0 beim Entbindungsrohre. Die Verschiedenheit des Partialdruckes in den einzelnen Dampfschichten ist aber nur dann für das erhaltene Resultat irrelevant, wenn sich der untersuchte Dampf wie ein ideales Gas verhält.

Bei dissociierenden Dämpfen aber entspricht jeder Änderung des Druckes eine Änderung der Dichte. Die für die Dampfdichte erhaltenen Werte entsprechen demnach nicht einheitlichen Dichten, sondern stellen Durchschnittswerte vor, welche sich in jedem einzelnen Falle aus einer unendlich großen Anzahl von verschiedenen Dichten zusammensetzen. Gleicherweise ist auch der der gefundenen Dampfdichte entsprechende Druck ein Durchschnittswert. Es würde sich nun, um die bei den einzelnen Bestimmungen gefundenen Durchschnittsdichten nach der Größe der ihnen entsprechenden Drucke in Vergleich setzen zu können, darum handeln, die Größe dieser Durchschnittsdrucke zu ermitteln. Dies bedeutet aber eine Schwierigkeit, welche speciell für das V. Meyer'sche Luftverdrängungsverfahren eine schier unüberwindliche ist. Sie muss es aber nicht in allen Fällen sein, wo die Verdampfung einer dissociierenden Substanz bei Gegenwart eines indifferenten Gases vor sich geht. Man muss sich nur der Art des Einflusses des indifferenten Gases auf den dissociierenden Dampf bewusst bleiben und bedenken, dass dieser Einfluss keineswegs ein regelloser — etwa durch Contactwirkung Dissociation hervorrufender — ist, sondern dass das indifferente Gas einfach als Verdünnungsmittel wirkt. Infolge dessen muss es unter Umständen möglich sein, wenigstens die relativen Beziehungen der Größe der oben erwähnten Durchschnittsdrucke zu ermitteln. Die Vermischung mit dem indifferenten Gase bedeutet — wie die Gesetze der Dissociation lehren — eine Volumzunahme, und die Größe dieser Volumzunahme (gleich Druckverminderung) entspricht natürlich der Menge (Partialdruck) des sich vermischenden indifferenten Gases. Kennt man also in den einzelnen Versuchen die Menge des Substanzdampfes einerseits (d. h. den Partialdruck der dissociierenden Substanz), kann man aber auch anderseits die Menge des sich vermischenden Sperrgases regeln, so muss sich einleuch-

Digitized by Google

tenderweise auch bei Gegenwart eines indifferenten Gases das Verhältnis der Dichten dissociierender Dämpfe bestimmen lassen, für die das Verhältnis der ihnen entsprechenden Drucke ermittelt werden kann, d. h. es müssen sich die für die Construction von Dissociationsisothermen nothwendigen Vergleichswerte gewinnen lassen.

b) Erzielung relativ vergleichbarer Werte.

In dieser Beziehung eben ist unser Verfahren dem V. Meyerschen weit überlegen, indem es im Gegensatze zu diesem erlaubt, conforme Änderungen des Partialdruckes des Substanzdampfes (Vergrößerung der einzubringenden Menge der Substanz) und der Menge des indifferenten Sperrgases (Erhöhung des Anfangsdruckes) vorzunehmen, während bei dem V. Meyer'schen Verfahren die Variation nur einseitig (mit der Substanzmenge) gemacht werden kann. Wenn wir nun mit Hilfe unserer Methode von zwei Dampfdichtebestimmungen unter sonst gleichen Umständen (Form und Größe der Birne, Temperatur, Art und Höhe der Anheizung, Versuchsanordnung und Ausführungsmodus) die zweite unter dem doppelten Anfangsdrucke mit der doppelten Substanzmenge (welch letztere doppelte Druckzunahme hervorruft) ausführen, so ist es klar, dass die bei der zweiten Bestimmung gefundene Dichte einem doppelt so großen Durchschnittsdrucke zugehört als die erste, wobei wir über die absolute Größe dieses Durchschnitts-(Gesammt-)Druckes uns vorläufig jeder Annahme enthalten können. Denn wenn wir uns in den beiden Bestimmungen den Dampf in übereinander liegenden Schichten getheilt denken, wobei wieder über die absolute Vertheilung von Substanzdampf und Sperrgas in diesen Schichten keinerlei Annahme gemacht zu werden braucht, so wird jedenfalls bei der zweiten Bestimmung jede der entsprechenden Schichten doppelt so viel Dampf, aber auch doppelt so viel Sperrgas enthalten wie bei der ersten, oder, was dasselbe ist, in jeder der correspondierenden Schichten wird bei der zweiten Bestimmung sowohl das Sperrgas als auch der Substanzdampf einem doppelt so großen Drucke entsprechen, infolge dessen muss auch der Durchschnittswert des Gesammtdruckes bei der zweiten

Digitized by Google

Bestimmung doppelt so groß sein wie bei der ersten. Das gleiche gilt, wenn wir $3, 4 \ldots n$-fache Substanzmenge nehmen und conform den Anfangsdruck auf das $3, 4 \ldots n$-fache steigern. Es ist daher mit Hilfe einer derartigen Versuchsreihe ermöglicht, die Änderung der Dichte eines dissociierenden Gases bei Vergrößerung des Druckes auf das $2, 3, 4 \ldots n$-fache festzustellen, d. h. die Werte für die Construction einer Dissociationsisotherme zu gewinnen, deren Gestalt von der absoluten Größe der Drucke unabhängig ist, und deren Verlauf auch dann richtig bliebe, wenn wir diese Drucke in einem absolut ganz falschen Maße ausdrücken würden.[1] Und es genügte eine derartige Versuchsreihe, um die von uns aufgegriffene Frage zu beantworten, ob die Dissociationsisothermen des Schwefels sich mit steigendem Drucke dem Werte S_8 asymptotisch nähern, woraus, wie wir oben gezeigt haben, sich die Moleculargröße des dampfförmigen Schwefels ergibt.

Aber wir wollten begreiflicherweise auch versuchen, den von uns aufgefundenen zahlenmäßigen Beziehungen zwischen Druck und Dichte des Schwefeldampfes bei den verschiedenen Temperaturen, über ihre relative Giltigkeit hinausgehend, einen absoluten Wert zu verleihen, und waren bemüht, den Zusammenhang zwischen Dichten und Drucken bei den von uns herangezogenen Temperaturen in absoluten, allgemein

[1] Es ist nun leicht ersichtlich, dass man mit Hilfe der V. Meyer'schen Methode keine Dissociationsisothermen ermitteln kann. Denn eine Vergrößerung der eingebrachten Substanzmenge bringt nicht gleichzeitig eine conforme Änderung in der Menge des Sperrgases hervor. Wenn man also von vorneherein den Einfluss der Verdünnung durch das Sperrgas seiner quantitativen Seite nach nicht kennt, so ist es im allgemeinen unmöglich, regelmäßige, vergleichbare Werte zu erhalten. Infolge dessen haben ja auch die Versuche von Biltz (l. c.) im Phosphorpentasulfiddampf, bei denen er einfach die Substanzmenge fortwährend steigerte, keinen zu theoretischen Schlüssen berechtigenden Wert. Hingegen kann man, worauf schon V. Meyer (Ber., 21, 2018) hingewiesen hat, mit Hilfe seines Verfahrens Dissociationsisobaren ermitteln, indem man in der gleichen Birne bei verschiedenen Temperaturen die gleiche Substanzmenge verdampft. Eine praktische Verwertung hat diese Anregung V. Meyers, soviel uns bekannt ist, bei der Verfolgung von Dissociationserscheinungen noch nicht gefunden. Unser Verfahren gestattet selbstverständlich neben der Ermittlung von Dissociations-Isothermen auch die der Isobaren.

Digitized by Google

giltigen Zahlen hinzustellen. Da wir die Dampfdichten in ihren absoluten Größen bestimmt hatten, handelte es sich nur darum, für die zu ihnen gehörigen Drucke, die uns nach dem oben Dargelegten nur in ihrem Verhältnisse zu einander bekannt waren, die absoluten Werte zu ermitteln, eine Aufgabe, deren Lösung die Kenntnis der Abhängigkeit der Dampfdichten des Schwefels vom Drucke, die uns unsere Dissociationsisothermen lehrten, ermöglichte. Aus ihnen erfloss uns auch die Erleichterung, uns mit einer nur angenäherten Angabe der Drucke, auf die die gefundenen Dampfdichten zu beziehen sind, begnügen zu können, da bei den niederen Temperaturen, bei denen wir unsere Untersuchungen ausführten, eine geringe Druckänderung kaum von Einfluss auf die an und für sich schon so geringe Dissociation des Schwefels erscheint.

c) Ermittelung der absoluten Druckgrößen.

Die Erwägungen, von denen wir uns leiten ließen, waren die folgenden. Unter den Dichtebestimmungen dissociierender Dämpfe bei Gegenwart eines indifferenten Gases sind zwei ideale Grenzfälle möglich, für die die Ermittelung der den Dichten zugehörigen Drucke absolut richtig erfolgen kann. Der eine Fall tritt ein, wenn zum Zeitpunkte der Bestimmung absolut keine Vermischung des Substanzdampfes mit dem indifferenten Gase stattgefunden hat; dann ist der der Dissociationsgröße entsprechende Druck, wie leicht einzusehen, gleich der Summe des Partialdruckes der verdampfenden Substanz mehr dem Drucke des indifferenten Gases, d. h. in unserem Falle, wenn wir mit π den Anfangsdruck bezeichnen, unter dem wir die Bestimmung beginnen, und mit p die am Manometer abgelesene Druckzunahme (welche dem Partialdrucke des verdampfenden Schwefels entspricht) $P = p + \pi$.

Diesen Fall könnte man sich bei unserem Verfahren eingetreten denken, wenn nach erfolgter Vergasung der Schwefeldampf gänzlich am Boden der Birne liegend und mit dem darübergeschichteten Sperrgase noch gar nicht vermischt angenommen würde.

Der zweite Grenzfall ist der, dass am Ende der Bestimmung eine vollkommene Vermischung des Substanzdampfes mit

Digitized by Google

dem indifferenten Gase stattgefunden hat, wie dies z. B. bei der Methode von Malfatti und Schoop oder bei der von Biltz verwendeten Modification des Dumas'schen Verfahrens zutrifft. Dann lehren die Gesetze der Dissociation, dass der für die Dissociation in Betracht kommende Druck gleich ist dem Partialdrucke des dissociierenden Dampfes allein, der durch die Gegenwart des indifferenten Gases dann ganz unbeeinflusst bleibt. Für uns würde dieser Fall auszudrücken sein durch die Form $P = p$.

Für alle anderen, und zwar sind das die für die Luftverdrängungsverfahren praktisch vorkommenden Fälle, compliciert sich die Berechnung, und der der gefundenen Dampfdichte entsprechende Druck stellt einen Durchschnittswert vor, der sich zwischen diese beiden Grenzfälle einschließen lässt.

Dies trifft auch für unsere Bestimmungen zu, bei denen im Augenblicke der erfolgenden Ablesung die Diffusion des Substanzdampfes mit dem Sperrgase nicht nur eingetreten, sondern auch ziemlich weit vorgeschritten gelten kann. Die vollkommene Gleichförmigkeit, mit der wir unsere Bestimmungen ausführen, bietet uns einige Gewähr dafür, dass in den einzelnen Fällen die Diffusion so ziemlich gleich weit vorgeschritten ist, indem wir in genauer Übereinstimmung den Versuch dann als beendet ansehen, wenn nach constant erschienenem Maximum der Druckerhöhung ein Sinken des Manometers anzeigt, dass der Schwefeldampf entgegen seiner Schwere bis in den kalten Außenraum hinein zu diffundieren beginnt. Dann ist auch sicherlich der größere Theil des Sperrgases — das übrigens bei den von uns gewählten kleinen Anfangsdrucken π in absolut geringer Menge vorhanden ist — mit dem Schwefeldampfe vermischt, und es ist nur mehr ein kleiner Bruchtheil unvermengt übrig. Es ist nun einleuchtend, dass die absolute Größe des gesuchten Durchschnittsdruckes von der Größe dieses Bruchtheiles »$\frac{\pi}{n}$« abhängt, und dass der Ausdruck für den Durchschnittsdruck P die Form annehmen wird $P = p + \frac{\pi}{n}$, eine Größe, die sich in die oben abgeleiteten

Digitized by Google

Limiten des Maximums $p+\pi$ und des Minimums p[1] einschließt.

Die Frage nach der exacten Bestimmbarkeit der absoluten Größe des Druckes ist also die nach der Größe des Bruchtheiles $\frac{\pi}{n}$, und es ist nun schon ersichtlich, dass die Bestimmung der unseren Dichten entsprechenden Drucke mit keinem großen absoluten Fehler wird behaftet sein können, da bei unseren kleinen Werten von π sowohl $\frac{\pi}{n}$, als schlechtestenfalls $\pi - \frac{\pi}{n}$ noch sehr kleine Größen darstellen werden.[2]

Was nun die thatsächliche Größe dieses Bruchtheiles $\frac{\pi}{n}$ betrifft, so lässt sich theoretisch über dieselbe nur aussagen, dass nach unserer gesammten Versuchsanordnung und nach dem Wesen unseres Verfahrens dieser Bruchtheil sicherlich kleiner als $\frac{\pi}{2}$ sein wird, und dass er mit steigender Temperatur, mit der ja die Diffusionsgeschwindigkeiten erheblich wachsen, ein immer kleinerer werden wird. Weitere theoretische Ableitungen der absoluten Größe dieses Bruchtheiles erschienen

[1] Bei noch nicht völlig diffundiertem Dampfe können einige kleinste Theilchen des Schwefeldampfes allerdings auch einen bedeutend kleineren Partialdruck wie p haben. Doch ergibt sich aus dem Verlaufe unserer Dissociationsisothermen, aus denen ja die Art der Abhängigkeit der Größe der Dichte von einer Verringerung des Druckes erhellt, dass speciell in unserem Falle die Setzung von p als Minimalgrenze für den Durchschnittsdruck in aller Strenge gilt. Alle anderen Suppositionen involvieren einen größeren Durchschnittsdruck. Die mathematischen Calculationen, die uns zu diesem Resultat geführt haben, hier wiederzugeben, würde zu weit gehen.

[2] Es ist klar, dass dieser Bruchtheil $\frac{\pi}{n}$ nicht in voller Strenge den unvermischten Bruchtheil des Sperrgases, sondern nur einen für die rechnerische Behandlung nothwendigen Durchschnittswert darstellt; denn thatsächlich ist das im oberen Theile der Birne befindliche Sperrgas nicht vollständig unvermischt, sondern es enthält doch geringe (nach abwärts steigende) Mengen von Schwefeldampf. Es leuchtet ein, dass diese erlaubte Annäherung keinen großen Fehler für die Druckberechnung verursachen kann, da ja diesem Durchschnittswert für die Vertheilung im oberen Theile des Verdampfungsgefäßes der Durchschnittswert für die Vertheilung im unteren Theile der Birne gegenübersteht.

Digitized by Google

uns unfruchtbar und nicht einwandfrei, und wir haben es vorgezogen, den Weg des Experimentes zur Beantwortung dieser Frage zu gehen.

Neben jenen Versuchsreihen, die zur Ermittelung der vorhin besprochenen (relativen) Dissociationsisothermen gedient hatten und bei denen, wie wir oben auseinandergesetzt haben, wir conforme Änderungen des Partialdruckes der verdampfenden Substanz p und des Anfangsdruckes π hatten eintreten lassen, haben wir sohin eine große Reihe von Bestimmungen ausgeführt, bei denen wir bei annähernd gleicher Substanzmenge nur den Anfangsdruck π auf das $2, 3, 4 \ldots n$-fache steigerten. Die Vergleichung der bei solchen Versuchsreihen gewonnenen Resultate ließ nun den quantitativen Einfluss des Anfangsdruckes auf die Größe der Dichten oder — ein Rückschluss, der nach unseren schon gewonnenen Kenntnissen möglich war — auf die Größe des ihnen entsprechenden Gesammtdruckes klar erkennen. Die gefundenen Dampfdichten wurden nämlich für die Construction von Isothermen in der Weise benützt, dass als Ordinaten die Dichtewerte dienten, und als Abscissen die entsprechenden Drucke aufgetragen wurden, und zwar dies zunächst auf zweierlei Weise, indem als entsprechender Druck einmal $p+\pi$, das anderemal p in Rechnung genommen wurde.

Wie zu erwarten war, zeigten bei der ersteren Art der graphischen Darstellung die einzelnen Bestimmungen eine bedeutend größere Abweichung von der idealen Curve, die sich aus den relativen Dissociationsisothermen hatte erschließen lassen, als bei der zweiten Art, und zwar waren es besonders die Bestimmungen, bei denen unverhältnismäßig hohe Anfangsdrucke gewählt worden waren, bei denen diese Abweichungen am stärksten zutage traten. Auch darin stimmten die Ergebnisse der Versuche mit den aus der Theorie abgeleiteten Voraussichten überein, dass bei der ersten Art der graphischen Darstellung die gefundenen Dichten in diesen Fällen zu klein, bei der zweiten Art der Darstellung dieselben im Vergleiche zu den anderen Bestimmungen als zu hoch erschienen.

Schon das Ausmaß dieser Abweichungen der eben besprochenen extremen Bestimmungen von der idealen Curve

Digitized by Google

gab zu erkennen, dass ein kleinerer Bruchtheil als die Hälfte des Anfangsdruckes in Rechnung zu ziehen sein müsse, und indem wir sohin des weiteren Isothermen in der erwähnten Weise, aber unter Auftragung der Drucke $p+\frac{\pi}{2}$, $p+\frac{\pi}{3}$, $p+\frac{\pi}{4}$, $p+\frac{\pi}{5}\ldots$ construierten, zeigte es sich, dass jene graphische Darstellung am vollständigsten mit der idealen Curve zusammenfiel, bei der als den Dichten entsprechender Gesammtdruck der Wert $P=p+\frac{\pi}{3}$ angenommen war. Nur für die Diphenylaminisotherme erschien der Wert $p+\frac{\pi}{4}$ als der der Wahrheit näher kommende, ein Resultat, das gleichfalls nach der Theorie zu erwarten stand.

Fragen wir nun um die Größe des Fehlers, den wir durch Aufstellung der von uns als absolute Werte des Gesammtdruckes gesetzten Ausdrücke

$$P=p+\frac{\pi}{3},$$

respective (für Diphenylamin 310°)

$$P=p+\frac{\pi}{4}$$

schlimmstenfalls begehen können, so gibt uns auch darüber der Verlauf der (relativen) Dissociationsisothermen (die wir unabhängig von jeder absoluten Druckmessung ermittelt hatten) genügenden Aufschluss. Diese Isothermen zeigen uns, dass einer Druckänderung von 100% im allgemeinen eine Änderung der Dampfdichte von höchstens 2 bis 3% entspricht, in den Theilen der Isotherme, die der Asymptote (8) nahe liegen, um noch viel weniger, nur in den Theilen der Diphenylisotherme, die sich von ihr schon weit entfernen, um ein geringes mehr bis zu 4·5%. Es würde also ein Fehler in der absoluten Druckmessung um 100% einen Gesammtfehler in den von uns gegebenen Zahlen von durchschnittlich 2 bis 3% involvieren.

Nun ist der Fehler, den wir durch Setzung von $p+\frac{\pi}{3}$ statt $p+\frac{\pi}{4}$ oder $p+\frac{\pi}{2}$ — andere Positionen sind ja nach

Digitized by Google

den graphischen Darstellungen der von uns erhaltenen Versuchsergebnisse ausgeschlossen —, also die Fehler von $\frac{\pi}{4}$, respective $\frac{\pi}{6}$ oder $\frac{\pi}{12}$ an der Gesammtgröße von P gemessen, wie sich aus den später angeschlossenen Tabellen ergibt, im allgemeinen weit weniger als 30% dieses P. Dieser Fehler involviert demnach einen Gesammtfehler in unseren absoluten Zahlenwerten von im allgemeinen weniger als 1%. (Nur für die Dampfdichten, welche um 6 liegen, steigt er bis zu 2%.) Es hat also denselben Effect, wie wenn wir die Drucke in völlig einwandfreier Weise bestimmt und in der Ermittelung der Dichten einen Fehler von — im allgemeinen — 1% begangen hätten. Da wir nun, wie wir im folgenden zeigen werden, die Bestimmung der Dichten selbst mit großer Exactheit ausgeführt haben, so sind die von uns in den Tabellen niedergelegten absoluten Zahlen, welche die den verschiedenen Drucken entsprechenden Dichten des Schwefeldampfes für fünf Temperaturen enthalten, mit Fehlern von nicht mehr als 1 bis 2% behaftet, Resultate, die besser kaum mit irgend einer anderen Methode der Dampfdichtebestimmung zu erzielen sein dürften.

Wir hegen die Überzeugung, gezeigt zu haben, dass unsere Methode, trotzdem sie, wie wir nochmals betonen wollen, im allgemeinen und a priori nicht einwandfrei die quantitative Verfolgung von Dissociationserscheinungen gestattet, in der von uns hier näher ausgeführten Weise diesem Zwecke dienstbar gemacht werden kann, und dass sie speciell in dem uns beschäftigenden Falle demselben vollkommen entsprochen hat.

D. Vervollkommnung der Methode und Erhöhung der Genauigkeit derselben.

Wir haben im vorhergehenden wiederholt betont, und es ist insbesonders aus dem eben Dargelegten klar ersichtlich geworden, dass die Vorbedingung für den Wert unserer Schlüsse die größte Genauigkeit der erhaltenen Resultate sei. Wir müssen also zunächst zeigen, dass die von uns angewandte Bestimmungsmethode die geforderten so genauen Resultate zu

Digitized by Google

liefern vermag. Man darf nun über die unter gegebenen Umständen erzielbare Genauigkeit des von uns eingeführten Verfahrens der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke[1] nicht aus jenen Belegbestimmungen urtheilen, die wir seinerzeit zum Beweise der allgemeinen Verwendbarkeit desselben angeführt haben. Diese Bestimmungen weisen häufig einen Fehler von 1 bis 2% auf, extreme Bestimmungen, d. h. solche, bei denen eine große Siedepunktsdifferenz zwischen verdampfender Substanz und Heizdampf zu überwinden und die abzulesende Druckerhöhung demnach eine kleine sein musste, auch mehr. Dass wir damals von vorneherein auf die Erzielung einer größeren Genauigkeit verzichteten, geht schon daraus hervor, dass wir bei den Ablesungen die Zehntel- und selbst die halben Millimeter vollständig vernachlässigten und immer auf ganze abrundeten. Es kam uns eben damals nur darauf an, die allgemeine Verwendbarkeit unseres Verfahrens zu Molekelgewichtsbestimmungen als eines bequemen und rasch zum Ziele führenden zu erweisen, und es war unnöthig, eine größere Genauigkeit der Resultate zu erzwingen, als sie von jedem, der die Methode zu dem gedachten Zwecke benützt, angestrebt und benöthigt wird. Im Gegensatze hiezu lag es im Wesen der vorliegenden Arbeit, gerade auf eine möglichst große Exactheit der Resultate das Hauptgewicht legen zu müssen, und das unter den schwierigsten Verhältnissen.

Die Schwierigkeit der Erzielung so genauer Resultate lag nun gerade darin, dass wir 150 bis 250° unterhalb des Siedepunktes des Schwefels arbeiteten, und dass wir außerdem bei dem geringen Spielraume, der uns für die Variation des Druckes zur Verfügung stand, gezwungen waren, in jeder Richtung bis zu den Extremen zu gehen. Während bei den niedrigsten Drucken die Substanzmengen 4 bis 5 *mg* und die Ablesungen (selbstverständlich am Paraffinölmanometer gemessen) nicht mehr als $^1/_2$ bis 1 *mm* Hg betrugen, wurden bei den Bestimmungen des anderen Extrems bei hohen Drucken wieder die Substanzmengen so gesteigert, dass bei der dadurch stattfindenden langsamen Verdampfung stets die Gefahr der vor-

[1] I. Mittheilung: Monatshefte für Chemie, Bd. XX, S. 505 ff.; II. Mittheilung: Monatshefte für Chemie, Bd. XX, S. 909 ff.

Digitized by Google

zeitigen Condensation des Schwefeldampfes im Außenraume (Diffusionsfehler) bestand. (Die Dauer der Verdampfung variierte in den beiden Extremen zwischen 5 Secunden und 9 Minuten.) Es ist natürlich, dass es uns eine recht große Anzahl missglückter Versuche kostete, bis wir die Limiten der Variationsmöglichkeiten festgestellt hatten.

Um nun unter den angedeuteten Verhältnissen den Bestimmungen die nöthige Genauigkeit und Sicherheit zu geben, bedurfte es also nach verschiedenen Seiten einer Steigerung der Exactheit des Arbeitens und einer solchen Vervollkommnung der Methode, dass dieselben unseren erhöhten Ansprüchen genügen konnten. Wir haben für die erdrückende Mehrzahl unserer Bestimmungen das in unserer II. Mittheilung über »Dampfdichtebestimmungen bei beliebigem Drucke« beschriebene Verfahren angewandt, nicht nur weil dasselbe für Bestimmungen in sehr starkem Vacuum das einzig verwendbare war, sondern auch für weniger gutes Vacuum, weil dasselbe im allgemeinen das bequemere und zugleich exactere erschien. Nur in den gebotenen Fällen, wenn die Druckerhöhung so groß war, dass das Paraffinölmanometer für die Messung derselben nicht mehr ausreichte (Nr. 1 und 2 der aufgenommenen Bestimmungen), haben wir uns des in der I. Mittheilung beschriebenen Quecksilbermanometers bedient, selbstverständlich auch unter Berücksichtigung aller im folgenden zu erwähnenden Cautelen.

Zunächst ist es selbstverständlich, dass auf die Wägung der einzuführenden Substanz große Sorgfalt verwendet wurde. Wir haben versucht, Wägungsfehler von $^1/_{10}$ *mg* auszuschließen, wobei uns die unschwierige Wägbarkeit der compacten Schwefelstückchen sehr zu statten kam. Um auch diesen Fehler möglichst bedeutungslos zu machen, d. h. um auch bei den extremsten Bestimmungen nicht unter die Grenzen genauer Wägbarkeit gehen zu müssen, und um uns anderseits mit der Menge der einzuführenden Substanz in weiteren Grenzen bewegen zu können, haben wir für unsere gläsernen Verdampfungsbirnen weitaus größere Dimensionen gewählt, als bisher. Der Heizraum der von uns benützten Birnen betrug 800 bis 900 cm^3, während der Außenraum infolge der engen Stiele der Birnen (der innere Durchmesser der letzteren betrug wie immer 6 *mm*)

Digitized by Google

nicht viel über den gewohnten (12 cm^3) anstieg. Ein solches Verhältnis zwischen constant erhitztem Raume und Außenraum erhöhte eo ipso, wie aus den Ableitungen in unserer I. Mittheilung ersichtlich gemacht ist, die Genauigkeit der Bestimmungen. Anderseits ermöglichte die bedeutende Verlängerung der Birnenstiele (welche 50 bis 52 *cm* lang waren, wovon 40 *cm* sich innerhalb des Heizmantels befanden) eine viel bessere Anheizung.

Überhaupt wurde jetzt auf die Anheizung, die wir früher etwas sorglos behandelt hatten, die größte Sorgfalt verwendet. Die Heizflüssigkeiten wurden mehrmals bis auf einheitlichen Siedepunkt fractioniert und dieser im Laufe der Benützung wiederholt überprüft. Auch die absolute Höhe der Anheizung, welche durch die Länge der Stiele der Verdampfungsgefäße und durch die Höhe des Heizmantels gegeben ist, wurde immer mehr und mehr vergrößert. Denn je höher wir unsere Ansprüche an die Genauigkeit der Bestimmungen stellten, desto mehr mussten wir dafür sorgen, dass die Sicherheit der Bestimmungen nicht durch vorzeitige Diffusion des Dampfes in den oberen kalten Theil des Stiels der Birne gefährdet werde; der Heizmantel, der in Bezug auf die Höhe der Anheizung bis zu einer gewissen Temperatur erprobt war, reichte für höhere Temperaturen (insbesonders das Diphenylamin) nicht mehr aus. Schließlich genügte ein Heizmantel von 85 *cm* Höhe unseren gesteigerten Ansprüchen. Derselbe bestand aus $2^1/_2$ *mm* starkem Kupferblech und war an seinem Boden abgeflacht und stark verbreitert (bis zu einem Durchmesser von 18 *cm*), um für mehrere daruntergestellte Teclu-Brenner bequem Platz zu bieten. Um die Wärmeausstrahlung des Heizmantels zu verhindern, war derselbe von einem doppelten cylindrischen Mantel aus Eisenblech umgeben, welcher demnach als doppelter Luftmantel wirkte. In diesen Heizmantel wurde die Birne immer bis zu der gleichen Tiefe eingesetzt, und zwar derart, dass ungefähr 40 *cm* des Stieles noch von dem Heizdampfe umspült waren. Da der breite (untere) Theil der Birne auch durchschnittlich eine Länge von 40 *cm* besaß, so betrug die Heizhöhe im allgemeinen 80 *cm*.

Digitized by Google

Von größter Wichtigkeit war auch die Gleichmäßigkeit der Anheizung, und wir kamen zu der Erkenntnis, dass trotz des doppelten Luftmantels die Anheizung nur dann eine vollkommen sichere und von den Schwankungen des Gasdruckes unabhängige war, wenn der Heizdampf aus dem Mantel (wenigstens eine Viertelstunde lang vor dem Versuche bereits) ziemlich stark herausrauchte. Es ist selbstverständlich, dass dieser herausdampfende Qualm die Annehmlichkeit des Arbeitens nicht vermehrte, besonders da die basischen Dämpfe — ganz vornehmlich das Chinolin — von nicht zu leugnender übler Wirkung waren. Doch nur so war — dafür aber auch vollkommene — Temperaturconstanz zu erreichen. Diese äußerte sich in der vollkommenen Constanz des Paraffinöles im Differentialmanometer bei geschlossenem Hahne *b*.

Auf diese Beobachtung der vollkommenen Constanz des Manometers vor jeder Bestimmung wurde der größte Wert gelegt und die Substanz wurde nicht früher in den Verdampfungsraum einfallen gelassen, bevor nicht das Manometer bei geschlossenem Hahne *b* sich wenigstens 5 Minuten lang vollständig constant gezeigt hatte.

Die Ablesung an der Millimeterscala des Manometers konnte auch mit viel größerer Genauigkeit ausgeführt werden, als wir früher gedacht hatten. Zu diesem Zwecke wurde bei weißem Hintergrunde ein Kerzchen derart vorne schief oberhalb des Paraffinölniveaus gehalten, dass dasselbe einen scharf abgegrenzten dunkeln Meniscus zeigte, welcher sehr genau abgelesen werden konnte. Nach Erlangung einiger Übung waren unsere Ablesungen kaum mit einem Fehler von $^1/_{10}$ *mm* behaftet, was circa $^1/_{150}$ *mm* Quecksilbergenauigkeit entspricht.

Die gleiche Sorgfalt wurde auch auf die Beobachtung der nach Beendigung der Verdampfung der Substanz wieder eintretenden Constanz des Manometerstandes gelegt. Diese Constanz musste eine wohl messbare Zeit (4 bis 5 Minuten für höhere Drucke, bei niedrigen Drucken genügen auch 1 bis 2 Minuten) dauern, ehe das Paraffinöl infolge eintretender Diffusion des Dampfes in den kalten Theil des Stieles langsam zu sinken begann, und es wurde unnachsichtlich jede Bestimmung ver-

Digitized by Google

worfen, die in Bezug auf eingetretene Constanz (»Diffusionsfehler«) nicht alle Zweifel ausschloss.

Welchen Erfolg die peinliche Beobachtung aller dieser Maßnahmen zur Erhöhung der Genauigkeit des Verfahrens gewährleistete, konnten wir am besten aus den Dampfdichtebestimmungen von reinem Cymol ersehen, die wir immer wieder zur Überprüfung der in Rechnung gezogenen Constanten, sowie zur Vergewisserung über die Exactheit unserer Versuchsanordnungen in unsere Schwefeldichtebestimmungen einflochten. Dieselben zeigten stets eine Übereinstimmung bis auf schlechtestenfalls $0 \cdot 3\%$. Es lässt sich demnach unter günstigen Verhältnissen, wenn der Druck und die Ablesungen nicht allzu klein sind und die Verdampfung nicht zu schwierig erfolgt, bei Dampfdichtebestimmungen dieselbe Genauigkeit erreichen wie bei quantitativen Elementaranalysen.

Wenn nun auch bei den Bestimmungen der Schwefeldampfdichten infolge der vielen erschwerenden Umstände eine solche Übereinstimmung wie beim Cymol selbstredend nicht zu erzielen war, so kann man dennoch aus dem Gesagten auf die Genauigkeit unserer Resultate schließen. Und thatsächlich wichen unter gleichen Bedingungen unternommene Schwefeldichtebestimmungen (abgesehen von den extremsten Vacuumbestimmungen) nie um mehr als höchstens 2% von einander ab, und wir können sagen, dass in den später wiedergegebenen Tabellen sich keine einzige Bestimmung findet, deren Richtigkeit nicht durch die Resultate einer oder mehrerer anderer Bestimmungen erhärtet erscheint.

E. Ausführung der Bestimmungen.

Der Apparat, dessen wir uns bei unseren Bestimmungen bedienten, war, wie bereits erwähnt, genau der in unserer II. Mittheilung über Dampfdichtebestimmung bei beliebigem Drucke (l. c.) beschriebene und daselbst in Figur 2 abgebildete. Nur haben wir den freien Ansatz des Hahnes *a* durch ein Kautschukschlauchstück dicht mit einem Dreiweghahne verbunden, der in der einen Stellung den Apparat mit der Quecksilber-, respective Wasserstrahlpumpe in Verbindung setzte, in der anderen die Füllung der Birne mit Stickstoff gestattete.

Digitized by Google

Denn obwohl die Verbindung des Schwefeldampfes mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft zu SO_2 unter unseren Versuchsbedingungen nur zum geringsten Theile eintreten und keinen beträchtlichen Fehler verursachen konnte, eine Voraussetzung, die wir auch durch besonders angelegte Versuche bestätigt fanden, so haben wir doch die Berührung des Schwefeldampfes mit dem Luftsauerstoff sorgfältig vermieden, indem wir die Verdampfung des Schwefels in einer reinen Stickstoffatmosphäre vor sich gehen ließen. Dieser Stickstoff war aus Natriumnitrit-Chlorammonium unter Zusatz von Kaliumdichromat[1] bereitet, gereinigt und in einem Gasometer aufgespeichert. Aus diesem gelangte er unter Passierung von Reinigungs- und Trocknungsgefäßen durch eine gasdichte Leitung zu dem Dreiweghahn. Nachdem der Schwefel in den Warteraum eingeführt und die Anheizung in gewohnter Weise in Gang gesetzt war, wurde die Birne bei abgesperrtem Vacuumreservoir evacuiert und hierauf durch den zweiten Weg des Dreiweghahnes mit reinem getrockneten Stickstoff gefüllt. Das nun nur noch wenig Luft (Sauerstoff) enthaltende Gasgemenge wurde wieder abgesaugt, wieder Stickstoff einströmen gelassen, leergepumpt, und diese Operation fünf- bis sechsmal wiederholt, so dass vor der Verdampfung sicherlich aller Sauerstoff aus dem Apparate verdrängt war.

Der Schwefel, den wir zu unseren Versuchen verwendeten, war von Trommsdorf bezogener reiner Stangenschwefel. Seine Reinheit war selbstverständlich durch eine Analyse geprüft.

0·1806 *g* des verwendeten Schwefels gaben, mit Salpetersäure und Bromwasser zu Schwefelsäure oxydiert und mit Baryumchlorid gefällt, 1·3149 *g* Baryumsulfat. Das entspricht 0·18058 *g* Schwefel oder **99·99%**.

Mit Hilfe eines scharfen Messers wurde der Schwefel in compacte Stückchen, die oberflächlich sorgfältig gereinigt und geglättet waren, geschnitten, in welcher Form eine sehr genaue Wägung möglich war. Die Einführung in den Warteraum der

[1] Die Entwickelung des Stickstoffes geht viel ruhiger, gleichmäßiger und weitaus reinlicher vor sich, wenn man, entgegen den bisherigen Vorschriften, zu der erwärmten Lösung von Chlorammon und Kaliumdichromat die Nitritlösung langsam tropfenweise zufließen lässt.

Digitized by Google

Birne geschah mit Hilfe eines aus Platinblech zusammengebogenen Säckchens, in dem der Schwefel vollständig geborgen und umhüllt ruhte, so dass er beim Herabfallen nicht mit dem heißen Stiele der Birne in Berührung kommen und etwas anchmelzen konnte.

Die Menge des für die Bestimmungen verwendeten Schwefels variierte von dem Minimum 0·0038 *g* bis zu dem Maximum 0·215 *g*.

Für die Vergleichbarkeit der Resultate wäre es am wünschenswertesten gewesen, wenn alle Bestimmungen in einem und demselben Verdampfungsgefäße hätten ausgeführt werden können. Leider war dies aber nicht möglich, da die Birnen infolge ihrer unhandlichen Form häufigen Brüchen ausgesetzt waren. Bei der schwierigen Herstellung dieser großen Glasgefäße war es auch nicht möglich, eine zerbrochene Birne durch eine neue von genau den gleichen Dimensionen und dem gleichen Inhalt zu ersetzen. Selbstverständlich wurde von jeder Birne, bevor dieselbe in Gebrauch genommen wurde, die Constante sowohl durch Umrechnung aus den Constanten der früher benützten Birnen, als auch jedesmal empirisch mit Hilfe wohlgereinigten Cymols gewissenhaftest bestimmt.

Da wir für die Ermittelung der Constanten Cymol benützt haben, so beziehen sich unsere gefundenen Molekelgewichte eigentlich nicht auf $O_2 = 32$, sondern auf $C_{10}H_{14} = 134$, was aber keinen nennenswerten Unterschied macht.

Der Einfluss der Verschiedenheit der Birnen auf das Mischungsverhältnis zwischen Schwefeldampf und Stickstoff, welcher ja für den durchschnittlichen Dissociationszustand des Schwefeldampfes maßgebend ist, war zwar gewiss nicht ganz belanglos, aber bei der Ähnlichkeit der Formen und approximativen Gleichheit der Dimensionen — außer Birne 1, die zwar in gleicher Form und gleichen Größenverhältnissen geblasen, aber weitaus kleiner war — doch so gering, dass der Vergleichbarbeit der Resultate kein Abbruch geschehen konnte, wie man sich aus den später angeführten Tabellen überzeugen kann. Übrigens haben wir, da es vielleicht für eine spätere Benützung der von uns gegebenen Zahlen nothwendig erscheinen mag, die Dimensionen der einzelnen Verdampfungs-

Digitized by Google

gefäße genau zu kennen, dieselben in einer kleinen Tabelle zusammengestellt, die wir hier wiedergeben.

Tabelle 1.

Dimensionen der zu den Dichtebestimmungen verwendeten Gefäße.

Nr.	Länge des unteren verbreiterten Theiles	Äußerer Durchmesser des unteren verbreiterten Theiles	Länge des Stieles	Volumen	Wandstärke	Anzahl der mit der Birne ausgeführten Bestimmungen
1	31 *cm*	43 *mm*	52 *cm*	393 cm^3	dünnwandig	14
2	37	59	49	830	mittelstark	14
3	40	58	50	873	dickwandig	2
4	37·5	59	50	838	dickwandig	25
5	36	61	50	907	dünnwandig	20
6	38	59	49	856	dickwandig	13
7	40	51	48	774	dünnwandig	1
8	37·5	59	50	858	mittelstark	1

Die Reinigung der benützten Birnen von dem in ihnen niedergeschlagenen Schwefel bereitete uns anfänglich nicht geringe Schwierigkeiten, da der Schwefel sich zum größten Theile in unlöslichen Modificationen vorfand und durch keines der bekannten Lösungsmittel zu entfernen war. Am raschesten führte uns, wie wir später fanden, folgende Reinigungsmethode zum Ziele. Wir brachten sofort nach jeder Bestimmung in die noch warme Birne etwas gefälltes $CaCO_3$, mit dem sich der Schwefel durch trockene Erwärmung zu CaS vereinigt. Dieses wurde durch verdünnte Salzsäure ausgewaschen und die letzten noch verbliebenen Spuren von rein vertheiltem Schwefel mit Hilfe von Toluol entfernt. Bei der Verwendung von Diphenylamin als Heizflüssigkeit wurde uns die Reinigung der Verdampfungsgefäße insofern erleichtert, als bei der Temperatur vor 310° sich der Schwefeldampf spontan mit dem Sauerstoffe der Luft verband, wenn wir nach Beendigung der Bestimmung Luft in den noch nicht abgekühlten Apparat einströmen ließen.

Digitized by Google

Dann trat (lange ehe sich der Druck mit dem äußeren Atmosphärendrucke ausgeglichen hatte) unter Erscheinung der bläulichen Schwefelflamme eine explosionsartige Verbrennung des Schwefels ein.

Eine ganz besondere Erschwerung in der Ausführung der Bestimmungen bestand darin, dass wir auf Grund der in Kapitel »Anwendbarkeit der Methode« dargelegten Erwägungen gezwungen waren, den Anfangsdruck im Verhältnisse zu der durch die Verdampfung erfolgenden Druckzunahme möglichst klein zu wählen, um den bei der absoluten Druckbestimmung begangenen Fehler von vorneherein möglichst klein zu machen. Es war infolge dessen unmöglich zu vermeiden, dass wir in sehr vielen Fällen den Anfangsdruck thatsächlich zu klein wählten, so dass ein Theil des Schwefeldampfes noch vor erfolgter Ablesung in den kalten Theil des Stieles der Birne diffundierte, wodurch naturgemäß die Resultate etwas zu hoch ausfielen. Auf diese Weise sind uns im ganzen ungefähr 70 Bestimmungen durch den Diffusionsfehler missglückt.[1]

Namentlich im Diphenylamindampf waren wir schließlich gezwungen, bei sehr starkem Vacuum die Anfangsdrucke höher zu wählen, als es ursprünglich in unserer Absicht lag, nachdem wir zunächst circa 40 mehr oder weniger zweifelhafte Bestimmungen bei dieser Temperatur ausgeführt hatten. Die auffallend größere Diffusiongeschwindigkeit des Schwefeldampfes bei 310° gegenüber den niedrigeren Temperaturen erklärt sich wohl theilweise aus dieser höheren Temperatur

[1] Es mag scheinen, als ob wir durch größere Aufmerksamkeit diese verlorene Mühe hätten ersparen können. In Wirklichkeit war es aber anfänglich äußerst schwierig zu beurtheilen, welche Bestimmungen fehlerhaft waren, da die Diffusion durchaus nicht immer sofort in starkem Maße auftrat und die fehlerhaften Resultate gewöhnlich nur um 1 bis 5% zu hoch waren. Erst nach Erlangung größerer Übung konnten wir eine ziemliche Sicherheit in der Beurtheilung derartiger Bestimmungen gewinnen (das Hauptcriterium für den Diffusionsfehler bestand, wie schon erwähnt, in der Dauer der Constanz des Manometerstandes am Ende der Verdampfung). Da wir übrigens jede nur einigermaßen zweifelhafte Bestimmungen ausgeschieden und sofort mit etwas größerem Anfangsdrucke wiederholt haben, so können wir behaupten, dass die in die Tabellen aufgenommenen Bestimmungen von diesem Fehler sicher frei sind.

Digitized by Google

selbst, mit der die Diffusionsgeschwindigkeit im quadratischen Verhältnisse wächst, theilweise aber auch aus der Verkleinerung der Schwefelmolecüle. Dieser Schwefeldampf enthält bei starkem Vacuum offenbar bereits eine größere Anzahl von S_2-Molecülen (besonders im oberen Theile der Birne), welche naturgemäß bedeutend rascher entgegen ihrer Schwere nach oben diffundieren als die schweren S_8-Molecüle, zumal ihr specifisches Gewicht nun nicht mehr so unverhältnismäßig größer ist als das des Stickstoffes.

F. Die Resultate.

Im folgenden wollen wir uns nun erlauben, die Resultate mitzutheilen, die wir bei 90 von uns ausgeführten Bestimmungen erhalten haben. Diese hier niedergelegten Bestimmungen stellen nur den kleineren Theil der von uns im Verlaufe unserer Untersuchung durchgeführten vor. Aber wir haben von unseren Bestimmungen, deren Gesammtzahl gegen 200 betrug, nur diejenigen aufgenommen, die nach jeder Richtung hin uns als vollkommen einwandfrei galten.

Wir geben unsere Resultate einerseits in Form von Tabellen, anderseits in Form graphischer Darstellung, in beiden Formen als Isothermen auf Grund der von uns herangezogenen Untersuchungstemperaturen von 310, 262, 236, 214 und 192°, die wir durch Verwendung der Heizdämpfe Diphenylamin, beziehungsweise Amylbenzoat, Chinolin, Äthylbenzoat und Dimethylanilin erzeugt haben.

In den Tabellen bedeutet die erste Colonne die forlaufende Nummer der aufgenommenen Bestimmungen, die zweite bis vierte Colonne bezieht sich auf die für die Bestimmung benützte Birne, deren Dimensionen ja, wie bereits erwähnt, nicht ganz ohne Einfluss auf das Resultat sind, die fünfte Colonne enthält die für die Bestimmung verwendete Substanzmenge in Grammen, die sechste den Anfangsdruck (π) in Millimetern Hg, die siebente die Ablesung am Paraffinölmanometer, die achte die Reduction dieser Ablesung auf Millimeter Hg, welche nichts anderes als der Partialdruck des Schwefeldampfes (p) ist; in der neunten Colonne findet sich das auf Grund dieser Ablesung (7.) und der »Constante« (4.) nach bekannter Formel berechnete einbare

Digitized by Google

Molekelgewicht des Schwefels *(M)*, in der zehnten Colonne ist *D* die auf $O_2 = 1$ bezogene Dampfdichte, welche für den Schwefel gleichbedeutend ist mit der Anzahl der Atome im Molecüle; die letzte Colonne endlich enthält den der gefundenen Dampfdichte entsprechenden Durchschnittsdruck *P*, welcher, wie oben erläutert wurde, für die Diphenylaminbestimmungen nach der Form $p + \frac{\pi}{4}$, für die übrigen Bestimmungen nach der Form $p + \frac{\pi}{3}$ berechnet ist.

Tabellarische Zusammenstellung der bei unseren Bestimmungen erhaltenen Resultate.

Nr.	Verwendete Birne: Nr. der Tabelle	Verwendete Birne: Volum cm^3	Verwendete Birne: Constante *mm* Paraffinöl	*S* *g*	π *mm* Hg	Ablesung *mm* Paraffinöl	*p* *mm* Hg	*M*	*D* $O_2 = 1$	*P* *mm* Hg
				Tabelle 2.						
				Bestimmungen im Diphenylamin $t = 310°$.						
1	1	393	86·1*	0·1167	39	—*	42·3*	237·5	7·42	52·0
2	4	838	41·9*	0·2131	44·5	—*	38·1*	234·4	7·33	49·2
3	1	393	1316	0·0958	45·4	530	31 2	237·9	7·43	42·5
4	2	830	644	0·1792	44·2	493·5	29·0	233·9	7·31	40·0
5	1	393	1316	0·0955	34·5	529	31·1	237·6	7·43	39·7
6	1	393	1316	0·0947	29	528·5	31·1	235·8	7·37	38·3
7	1	393	1316	0·0891	27·8	497·0	29·2	235·9	7·37	36·1
8	1	393	1316	0·0865	27·0	480·7	28·3	236·8	7·40	35·0
9	2	830	644	0·1730	27	478	28·1	233·1	7·28	34·8
10	1	393	1316	0·0793	27	444·5	26·1	234·8	7·34	32·9
11	2	830	644	0·1603	26	447	26·3	230·9	7·22	32·8
12	1	393	1316	0·0764	23·5	432	25·4	232·7	7·27	31·3

* Diese beiden Bestimmungen wurden mit dem Hg-Manometer ausgeführt.

Digitized by Google

Nr.	Verwendete Birne			S g	π mm Hg	Ablesung mm Paraffinöl	p mm Hg	M	D $O_2 = 1$	P mm Hg
	Nr. der Tabelle	Volum cm^3	Constante mm Paraffinöl							
13	1	393	1316	0·0679	22·3	383	22·5	233·3	7·29	28·1
14	2	830	644	0·1222	21·5	344·5	20·3	228·4	7·14	25·7
15	1	393	1316	0·0569	22·2	323·3	19·0	231·6	7·24	24·5
16	4	838	639	0·1246	15·3	351·2	20·7	226·7	7 08	24·5
17	4	838	639	0·1098	18·4	308·7	18·2	227·3	7·10	22·8
18	8	858	624	0·0855	18·6	234·9	13·8	227·1	7·10	18·4
19	1	393	1316	0·0397	18·2	228·2	13·4	228·9	7·15	17·9
20	1	393	1316	0·0365	17·5	212·2	12·5	226·4	7·07	16·9
21	5	907	591	0·0540	28·5	143·8	8·5	221·9	6·93	15·6
22	5	907	591	0·0400	36·5	109·1	6·4	216·7	6·77	15·5
23	4	838	639	0·0687	14·5	193·5	11·3	226·9	7·09	14 9
24	6	856	626	0·0741	10·4	206·7	12·2	224·4	7·01	14·8
25	2	830	644	0·0679	11·9	199·3	11·7	219·4	6·86	14 7
26	1	393	1316	0·0276	11·2	165·3	9·7	219·7	6·87	12·5
27	4	838	639	0·0542	10·8	155·9	9·2	222·2	6·94	11·9
28	2	830	644	0·0511	7·5	152·2	9·0	216·2	6·76	10·9
29	7	774	688	0·0388	15·3	120·3	7·1	221·9	6·93	10·9
30	6	856	626	0·0510	8·5	144·5	8·5	220·9	6·90	10·6
31	1	393	1316	0·0229	8·6	140·0	8·2	215·2	6·72	10·4
32	4	838	639	0·0389	7·3	117·2	6·9	212·1	6·63	8·7
33	5	907	591	0·0425	7·8	114·3	6·7	219·8	6·87	8·6
34	2	830	644	0·0339	5·6	100·7	5·9	216·8	6·77	7·3
35	2	830	644	0·0280	8·6	84·8	5·0	212·6	6·64	7·1
36	6	856	626	0·0155	14·3	46·5	2·7	208·5	6·50	6·3
37	4	838	639	0·0251	6·6	75·5	4·4	212·4	6·64	6·0
38	6	856	626	0·0248	5·3	72·1	4·2	215·3	6·73	5·5
39	6	856	626	0·0199	4·3	58·9	3·5	211·5	6·61	4 6
40	6	856	626	0·0141	4·8	43·5	2·6	202·9	6·34	3·8
41	5	907	591	0·0118	4·5	33·9	2·0	205·7	6·43	3·1

Digitized by Google

Nr.	Verwendete Birne			S g	π mm Hg	Ablesung mm Paraffinöl	p mm Hg	M	D $O_2 = 1$	P mm Hg
	Nr. der Tabelle	Volum cm^3	Constante mm Paraffinöl							
42	6	856	626	0·0084	4·5	26·7	1·6	196·9	6·15	2·7
43	5	907	591	0·0088	3·5	25·8	1·5	201·6	6·30	2·4
44	5	907	591	0·0068	3·2	20·4	1·2	197·0	6·16	2·0
45	6	856	626	0·0064	3·2	21·0	1·2	190·8	5·96	2·0
46	6	856	626	0·0044	3·4	14·2	0·8	194·0	6·06	1·7
47	5	907	591	0·0038	3·6	12·1	0·7	185·6	5·80	1·6

Tabelle 3.

Amylbenzoat $t = 262°$.

48	4	838	595	0·1023	10·6	254	14·9	239·6	7·49	18·4
49	6	856	583	0·0789	11·0	191·7	11·3	240·1	7·50	15·0
50	4	838	595	0·0766	7·6	190·1	11·2	239 7	7·49	14·7
51	5	907	550	0·0736	9·5	170·5	10·0	237·4	7·42	13·2
52	5	907	550	0·0649	6·9	150·4	8·8	237·3	7·42	11·1
53	2	830	601	0·0521	9·3	133·3	7·9	234·9	7·34	11·0
54	4	838	595	0·0526	4·8	131·6	7·7	237·8	7·43	9·3
55	4	838	595	0·0436	4·1	110·8	6·5	234·1	7·32	7·9
56	4	838	595	0·0326	8·8	82·6	4·9	234·9	7·34	7·8
57	6	856	583	0·0272	4·4	67·6	4·0	234·6	7·33	5·5
58	3	873	575	0·0294	3·1	72·0	4·2	234·8	7·34	5·2
59	3	873	575	0·0184	2·9	46·2	2·7	229·0	7·16	3·7
60	4	838	595	0·0136	2·8	35·4	2·1	228·6	7·14	3·0
61	5	907	550	0·0096	1·9	23·6	1·4	223·7	6·99	2·0
62	4	838	595	0·00825	2·2	22·0	1 3	223·1	6·97	2·0
63	6	856	583	0·0072	1·5	19·1	1·1	219·8	6·87	1·6
64	5	907	550	0·00624	1·8	16·1	0·9	213·2	6·66	1·5

Digitized by Google

Nr.	Verwendete Birne: Nr. der Tabelle	Verwendete Birne: Volum cm^3	Verwendete Birne: Constante mm Paraffinöl	S g	π mm Hg	Ablesung mm Paraffinöl	p mm Hg	M	D $O_2 = 1$	P mm Hg
Tabelle 4. **Chinolin $t = 236°$.**										
65	4	838	573	0·0528	6·2	123·4	7·3	245·2	7·66	9·4
66	4	838	573	0·0483	5 7	114·1	6·7	242 6	7·58	8·6
67	2	830	578	0·0423	5·0	100·1	5·9	244·2	7·63	7·6
68	2	830	578	0·0296	4·0	70·1	4·1	244·1	7·63	5·4
69	5	907	529	0·0315	4·0	68·9	4·1	241·9	7·56	5·4
70	4	838	573	0·0234	3·5	55·8	3·3	240·3	7·51	4·5
71	2	830	578	0·0124	2·5	31·0	1·8	231·2	7·23	2·6
72	6	856	560	0·0087	1·9	21·8	1·3	223·5	6·98	1·9
73	5	907	529	0·0064	1·6	15·3	0·9	221·3	6·92	1·4
Tabelle 5. **Äthylbenzoat $t = 214°$.**										
74	4	838	542	0·0216	4·3	46·9	2·8	249·6	7·80	4·2
75	5	907	500	0·0225	4·5	45·8	2·7	245·7	7·67	4·2
76	4	838	542	0·0199	4·1	43·7	2·6	246·8	7·71	4·0
77	4	838	542	0·0180	3·9	39·8	2·3	245·1	7·66	3·6
78	5	907	500	0·0125	2·4	25·9	1·5	241·3	7·54	2·3
79	2	830	550	0·0107	2·2	24·1	1·4	244·2	7·63	2·1
80	5	907	500	0·0086	1·6	18·2	1·1	236·3	7·38	1·6
81	5	907	500	0 0083	1·6	17·8	1·0	233·2	7·29	1·5
82	4	838	542	0·0054	1·3	12·7	0·8	230·4	7·20	1·2

Digitized by Google

Nr.	Verwendete Birne: Nr. der Tabelle	Verwendete Birne: Volum cm^3	Verwendete Birne: Constante mm Paraffinöl	S g	π mm Hg	Ablesung mm Paraffinöl	p mm Hg	M	D $O_2 = 1$	P mm Hg
Tabelle 6. **Dimethylanilin $t = 192°$.**										
83	4	838	521	0·0120	1·9	24·9	1·5	251·1	7·85	2·1
84	4	838	521	0·0115	1·8	24·3	1·4	246·6	7·71	2·0
85	5	907	487	0·0095	1·7	19·2	1·1	240·9	7·53	1·7
86	5	907	487	0·0099	1·4	19·4	1·1	248·5	7·77	1·6
87	4	838	521	0·0092	1·4	19·6	1·2	244·6	7 64	1·6
88	2	830	526	0·0080	1·6	17·4	1·0	241·8	7·56	1·5
89	5	907	487	0·0072	1·3	14·6	0·9	240·2	7·51	1·3
90	4	838	521	0·0040	1·2	8·7	0·5	239·4	7·48	0·9

Aus den vorstehenden Tabellen, welche nach fallendem Gesammtdrucke P angeordnet sind, geht die Abhängigkeit der Dampfdichte von diesem Drucke schon ganz deutlich hervor. Noch klarer aber wird die Art dieser Abhängigkeit durch die graphische Darstellung der Dissociationsisothermen, wie sie in Fig. 1 bis 5 gegeben ist. Bei dieser graphischen Darstellung wurden, wie schon erwähnt, die Dichten auf die Ordinatenaxe aufgetragen, während auf die Abscissenaxe die entsprechenden Drucke, wie sie sich in der eilften Colonne der Tabellen berechnet finden, aufgetragen sind. Durch die den einzelnen Bestimmungen entsprechenden Kreuzchen ist eine Curve hindurchgezogen, welche den idealen Gang der Isotherme andeuten soll, während die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen von dieser Curve den unvermeidlichen Versuchsfehlern entsprechen. Diese Dissociationsisothermen geben demnach ein Bild für das dem Ansteigen des Druckes entsprechende Anwachsen der Dichte des Schwefeldampfes. Die die obere

Digitized by Google

Begrenzung der einzelnen Systeme bildende Horizontale, welche die Dampfdichte 8 bedeutet, ist zugleich die Asymptote, welcher sich die einzelnen Curven nähern, und man kann es aus dem Verlaufe jeder einzelnen ganz deutlich erkennen, dass keine derselben, in die Unendlichkeit extrapoliert, über diesen Wert hinausgehen würde.

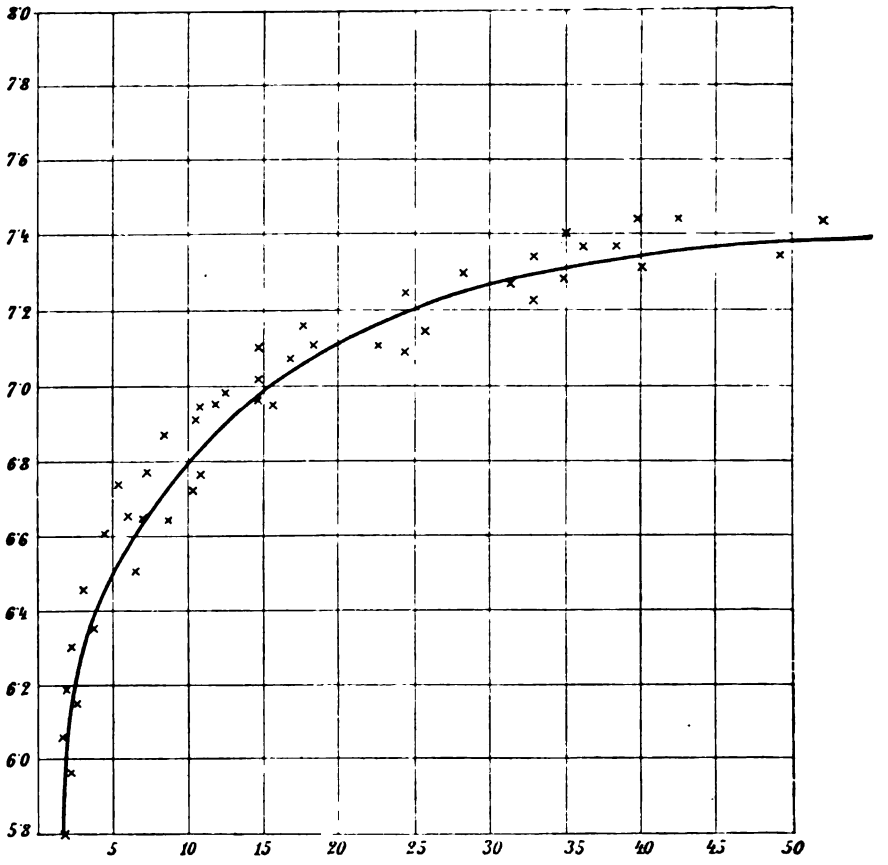


Fig. 1.

Dissociationsisotherme des Schwefeldampfes bei 310°.

Damit diese Curven vergleichbare Bilder ergeben, war es nothwendig, dass dieselben ungefähr in den gleichen Dimensionen gehalten seien. Da nun aber bei den Diphenylaminbestimmungen der höchste Druck ungefähr zwanzigmal so groß

Digitized by Google

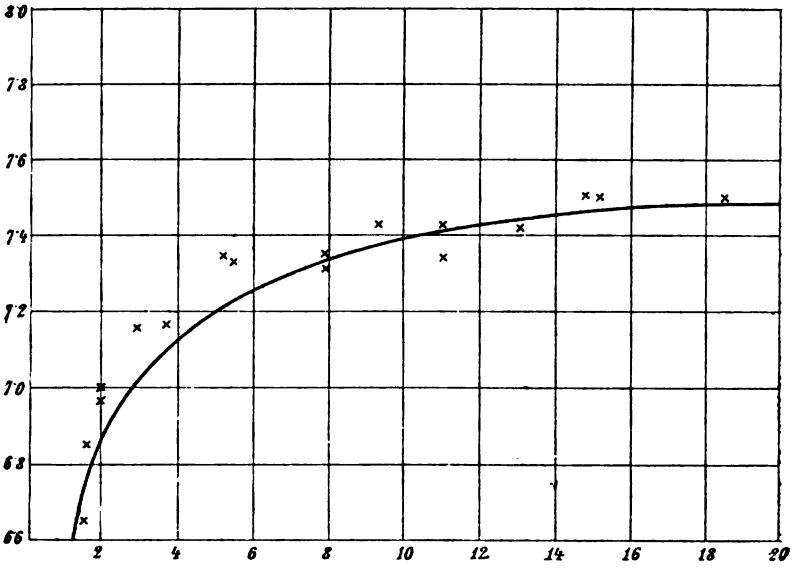


Fig. 2.

Dissociationsisotherme des Schwefeldampfes für 262°.

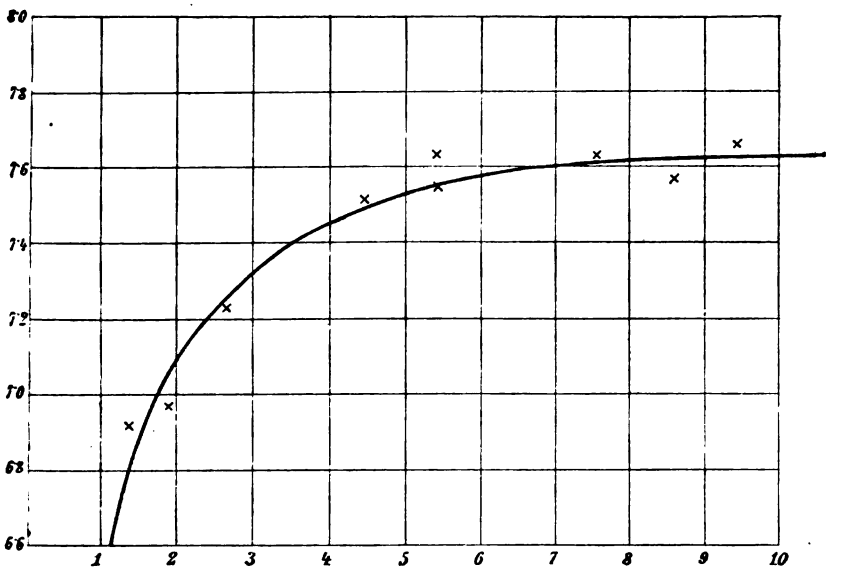


Fig. 3.

Dissociationsisotherme des Schwefeldampfes für 236°.

Digitized by Google

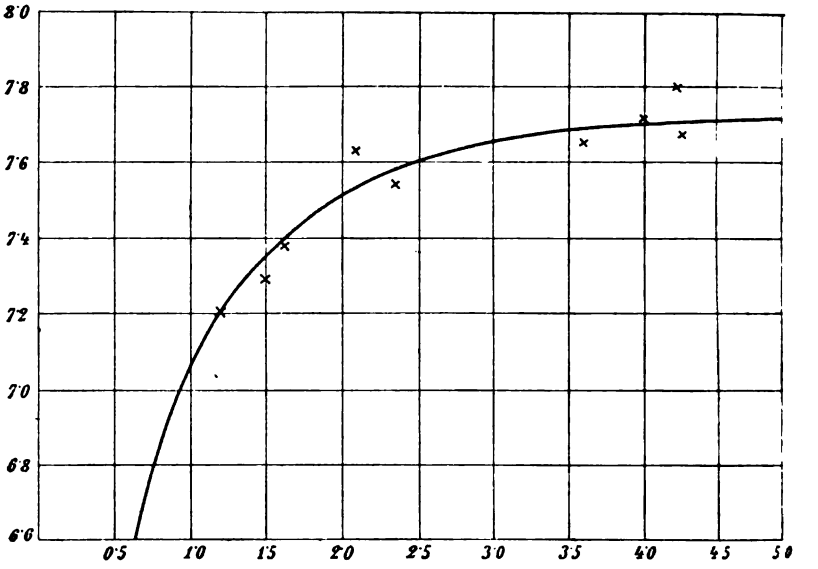


Fig. 4.

Dissociationsisotherme des Schwefeldampfes für 214°.

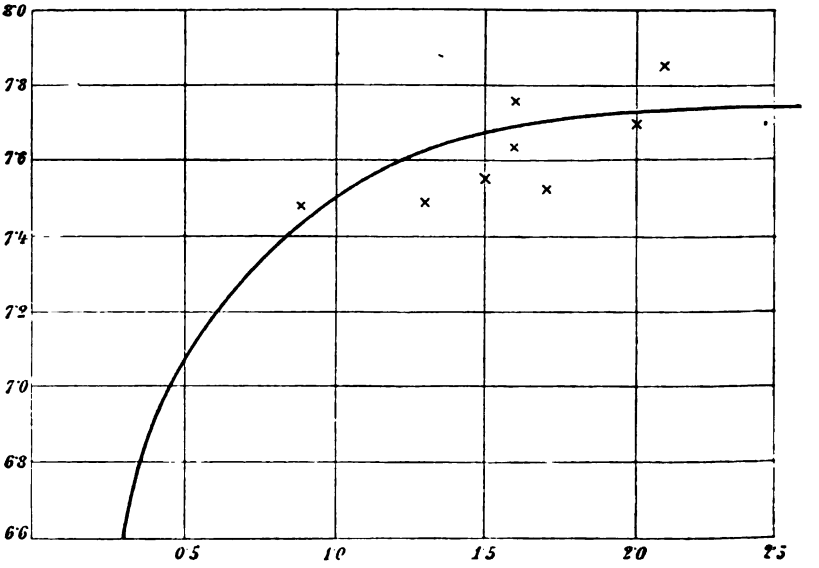


Fig. 5.

Dissociationsisotherme des Schwefeldampfes für 192°.

Digitized by Google

war als bei den »Dimethylanilin«-Bestimmungen, so musste für die letzteren ein zwanzigmal so großer Maßstab für die graphische Darstellung des Druckes gewählt werden, damit die horizontale Ausdehnung der Curve ungefähr ebenso groß werde wie bei der Diphenylamincurve. In analoger Weise ist der horizontale Maßstab bei der Amylbenzoatcurve $2^1/_2$-mal so groß, bei der Chinolinisotherme fünfmal, bei den Äthylbenzoatbestimmungen zehnmal so groß wie bei der Diphenylamincurve genommen. Für die auf die Ordinate aufgetragenen Dichtewerte hingegen ist in allen fünf Fällen der gleiche Maßstab beibehalten worden. Auf diese Weise gelang es, bei der graphischen Darstellung vergleichbare und richtige Bilder zu erhalten. Wären jedoch sowohl Dichten, als auch Drucke in allen Fällen nach dem gleichen Maßstabe gezeichnet worden, so wären die Curven für die tieferen Temperaturen viel steiler erschienen als die bei den höheren, was ein durchaus verkehrtes Bild der Versuchsergebnisse wäre. Man sollte eher erwarten, dass mit Erniedrigung der Temperatur die Curven immer flacher nach der Horizontalen hin verlaufen sollten, was sich aber aus den Zeichnungen nicht deutlich erkennen lässt. Freilich muss man bedenken, dass die Dimethylanilinbestimmungen numerisch kaum mehr für die Construction einer Dissociationsisotherme ausreichen, so dass dieselbe mehr in Analogie zu den übrigen Curven gezeichnet werden musste.

Wenn wir nun zunächst die Diphenylamincurve betrachten (Fig. 1), welche sich innerhalb der weitesten Grenzen bewegt und deren Verlauf durch die größte Zahl von Bestimmungen sichergestellt erscheint, so sehen wir, dass bei der Temperatur von 310° die Dichte des Schwefeldampfes bei einem Drucke von 2 *mm* einem scheinbaren Molekel S_6 entspricht, und dass sie bei der Drucksteigerung zunächst so rasch ansteigt, dass sie schon bei einem Drucke von 15 *mm* einem scheinbaren Molecüle S_7 entspricht. Von da an steigt sie immer langsamer an, so dass sie bei einem Drucke von 60 *mm* erst den Wert von 7·4 erreicht. Man sieht deutlich, dass sie erst bei unendlich hoher Drucksteigerung den Wert 8 erreichen würde.

Bei der Temperatur von 262° (Fig. 2) steigt die Durchschnittsdichte noch rascher bis zum Werte 7 an, welchen sie

Digitized by Google

schon bei einem Drucke von 2 bis 3 *mm* erreicht, und steigt von da an mit Erhöhung des Druckes noch langsamer als bei 310°. Und je tiefer die Temperatur wird, desto rascher steigt die Dichte bis zu einem bestimmten, ziemlich hohen Werte, um desto langsamer diesen zu überschreiten. Doch sind diese feineren Unterschiede nur mehr undeutlich ausgeprägt, denn im großen und ganzen zeigen alle von uns bestimmten Dissociationsisothermen des Schwefels nahezu den gleichen Verlauf.

Es scheint fast, als ob es ohne Bedeutung für den Gang der Dissociation sei, ob dieselbe durch hohe Temperatur bei verhältnismäßig größerem Drucke oder durch Erniedrigung des Druckes bei tieferen Temperaturen hervorgerufen ist.

Die Construction solcher Dissociationsisothermen bietet nun ein ausgezeichnetes Mittel zur Correction der bei den einzelnen Bestimmungen begangenen Fehler, da jeder Theil einer solchen Curve durch sämmtliche bei der betreffenden Temperatur ausgeführten Bestimmungen gestützt erscheint. Wenn wir daher einen beliebigen Punkt dieser idealen eingezeichneten Curve betrachten, so werden die Coordinaten desselben wohl ziemlich genau die Werte der Dichte und des derselben entsprechenden Druckes vorstellen. Die nach dieser graphischen Methode corrigierten absoluten Werte der Dichten und Drucke haben wir nun in der folgenden Tabelle zusammengestellt, welche als Correction, wie als Zusammenfassung der früheren gelten kann. Sie ist derart eingerichtet, dass die verticalen Colonnen die einer bestimmten Temperatur entsprechenden Dampfdichten nach steigenden Drucken angeordnet enthalten, während die horizontalen Reihen die einem bestimmten Drucke entsprechenden Dichten nach fallenden Temperaturen geordnet aufweisen.

Digitized by Google

Tabelle 7.

Beziehungen zwischen Druck und Dichte des Schwefeldampfes bei den verschiedenen Temperaturen (corrigiert mit Hilfe der graphischen Methode).

Druck *mm* Hg	Dampfdichten bei den Temperaturen				
	$t = 310°$	$t = 262°$	$t = 236°$	$t = 214°$	$t = 192°$
1	5·55	6·38	6·55	7·09	7·50
1·5	5·80	6·65	6·85	7·35	7·68
2	6·00	6·85	7·10	7·52	7·74
2·5	6·15	6·94	7·23	7·61	7·76
3	6·25	7·01	7·32	7·66	7·77
3·5	6·33	7·07	7·40	7·68	7·78
4	6·40	7·12	7·46	7·70	7·79
4·5	6·46	7·16	7·50	7·71	7·80
5	6·50	7·20	7·53	7·72	—
6	6·57	7·25	7·58	7·74	—
7	6·64	7·30	7·60	7·75	—
8	6·71	7·33	7·62	—	—
9	6·75	7·36	7·63	—	—
10	6·79	7·39	7·63	—	—
12	6·87	7·43	7·64	—	—
15	6·97	7·45	7·65	—	—
20	7·10	7·48	—	—	—
25	7·20	7·51	—	—	—
30	7·26	—	—	—	—
35	7·30	—	—	—	—
40	7·33	—	—	—	—
50	7·37	—	—	—	—
60	7·40	—	—	—	—
70	7·42	—	—	—	—

Die letzteren könnten demnach als Material für die Construction von Dissociationsisobaren verwendet werden. Wir behalten uns dies jedoch für später vor, bis wir die Dampf-

Digitized by Google

dichte des Schwefels auch bei etwas höheren Temperaturen untersucht haben werden.

G. Beobachtungen über Entstehung verschiedener Schwefelmodificationen.

Die Formen, in der wir den Schwefel nach stattgehabter Verdampfung in den Birnen vorfanden, waren zum größten Theile die (in CS_2 etc.) unlöslichen Modificationen. In einigen Fällen haben wir Existenzformen dieser unlöslichen Modification erhalten, die ihrer Eigenschaften wegen uns interessant erschienen und deren Bildung wir hier nicht unerwähnt lassen wollen, weil ihre Entstehung unter den von uns eingehaltenen Verhältnissen (Erhitzen unter stark vermindertem Drucke in einer Stickstoffatmosphäre) noch nicht beschrieben wurden.

a) Schwarzer Schwefel. So bildete sich bei den Versuchen im Diphenylamindampfe häufig, und zwar bei den verschiedensten Drucken in wechselnder, aber meist geringer Menge eine schwarze, metallisch glänzende Modification des Schwefels, seltener und in noch geringerem Maße im Amylbenzoatdampfe; bei tieferen Temperaturen konnten wir den schwarzen Schwefel überhaupt nicht beobachten; derselbe war nur sehr schwer und langsam, aber ohne Rückstand flüchtig und weniger spröde wie der gelbe Schwefel. In der Flamme des Bunsenbrenners zeigte er keine Spur der gewöhnlichen Schwefelflamme, sondern verbrannte mit heller, leuchtender Flamme, die der Kohlenflamme sehr ähnelt. Alles dies deutet auf eine sehr geringe Flüchtigkeit dieser Schwefelmodification hin. Wahrscheinlich liegt hier der sogenannte »schwarze Schwefel von Magnus« vor, der auch neuerdings wieder von Knapp beschrieben wurde und mit der von uns erhaltenen Modification trotz der ganz verschiedenen Entstehungsart viele Ähnlichkeit zeigt. Ob derselbe thatsächlich eine besondere Schwefelmodification vorstellt, wurde von verschiedenen Seiten, zuerst von Mitscherlich, angezweifelt und darauf hingewiesen, dass derselbe immer nur bei Gegenwart von organischen Substanzen, besonders von Fett erhalten wurde. Auch in unserem Falle ist

Digitized by Google

dies nicht vollständig ausgeschlossen, da das Kopfstück des Apparates, bei welchem der zu verdampfende Schwefel eingeführt wurde, mit einem eingeriebenen Glasstöpsel, welcher durch Fett gedichtet wurde, geschlossen war. Dieses Kopfstück wurde freilich vor jeder Bestimmung mit Filtrierpapier ausgewischt, und jedenfalls kann die Menge des mit dem Schwefel in dem Verdampfungsraum gelangten Fettes nur eine minimale gewesen sein, da sie sich ja sonst in den Resultaten der Dampfdichtebestimmungen hätte ausdrücken müssen. Aber selbst wenn diese Entstehungsursache zugegeben wird, so ist damit die Existenz einer besonderen schwarzen Schwefelmodification noch nicht unbedingt in Abrede zu stellen. Denn abgesehen davon, dass die Bildung einer hochmolecularen Kohlenstoff-Schwefelverbindung bei 300° im Vacuum außerordentlich unwahrscheinlich ist, ist besonders der Umstand zu beachten, dass Dietzenbacher (C. r., *56*, 39) durch Erhitzen von Schwefel mit sehr wenig Jod eine ähnliche Schwefelmodification erhalten hat, und es erscheint wohl ausgeschlossen, dass Jod mit Schwefel eine ähnliche Verbindung geben könne wie Kohlenstoff. Es ist vielmehr in beiden Fällen die Bildung einer besonderen Schwefelmodification durch eine Art katalytischer Wirkung des Jodes, respective der organischen Substanzen nicht ganz unwahrscheinlich. Damit stimmt auch, dass dieselben nur in minimalen Mengen vorhanden sein müssen.

b) Flüssiger Schwefel. Nach den Amylbenzoatbestimmungen fand sich öfters ein größerer Theil des verdampften Schwefels in Form von gelben durchsichtigen Tropfen in der Birne vor, welche noch nach mehreren Stunden an den Glaswänden herabflossen, bei Berührung mit einem Glasstabe aber sofort erstarrten. Bei niederen Temperaturen fanden sich diese gelben Flüssigkeitströpfchen nur selten und nur in ganz geringer Menge vor. Es scheint, als ob wir es hier nicht mit einer bloßen Unterkühlungserscheinung, sondern mit einer besonderen Schwefelmodification zu thun hätten. Solche sind ja mehrfach beschrieben (z. B. der δ-Schwefel von Debus). Doch ist es sehr schwer, aus unserem spärlichen Beobachtungsmateriale und den vorliegenden nicht sehr präcisen Angaben Schlüsse auf Identität oder Verschiedenheit zu ziehen. Nach

Digitized by Google

der Art der Entstehung halten wir am ehesten eine Identität mit der von Bütschli und von Salomon beschriebenen, jetzt »dritte Modification des Schwefels« genannten Form für möglich.

H. Zusammenfassung; die Riecke'sche Hypothese der stufenweisen Dissociation des Schwefels; Schluss.

Es sei uns nun gestattet, ganz kurz den Gedankengang und die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zusammenzufassen.

Durch sorgfältiges Studium der Literatur einerseits, durch eigene Vorversuche über die Dampfdichte des Schwefels anderseits waren wir zur Überzeugung gelangt, dass nur die Ermittelung der Dissociationsisothermen des Schwefeldampfes bei möglichst niedrigen Temperaturen die endgiltige Beantwortung der Frage nach der Moleculargröße des Schwefels in Dampfform werde erbringen können. Da nun das von uns ausgearbeitete Verfahren der Dampfdichtebestimmung die einzige Methode war, welche bei sehr stark vermindertem Drucke und demzufolge weit unterhalb des Siedepunktes in genauer und verhältnismäßig bequemer Weise zu arbeiten gestattete, so waren wir vor die Aufgabe gestellt, dasselbe auch für die quantitative Verfolgung von Dissociationsvorgängen verwendbar zu gestalten, wofür die übrigen »Luftverdrängungsverfahren« unbrauchbar sind, da sie eine Ermittelung der Drucke nicht ermöglichen. Durch einen complicierteren Gedankengang, der im Capitel »Anwendbarkeit der Methode« wiedergegeben ist, versuchten wir zu erweisen, dass (wenigstens für den vorliegenden Fall) der der gefundenen durchschnittlichen Dampfdichte entsprechende Durchschnittsdruck sich jedesmal zwischen zwei nicht zu weite Limiten einschließen lässt.

Infolge des glücklichen Umstandes, dass bei den von uns angewandten tieferen Temperaturen die Dissociation des Schwefeldampfes nur noch eine geringe ist und sehr langsam ansteigt, waren die bei den absoluten Druckbestimmungen begangenen Fehler von nur sehr untergeordneter Bedeutung, während anderseits die gefundene Dampfdichte infolge der so

Digitized by Google

geringen Dissociation von einer einheitlichen nur wenig unterschieden war. Durch diese Verkettung der Umstände gelang es, sogar sehr genaue Werte zu erhalten, da die experimentellen Fehler selbst nur sehr geringe waren.

Das Ergebnis der experimentellen Ausführung dieses Gedankenganges war der für fünf verschiedene Temperaturen erbrachte Nachweis, dass die Dissociationsisothermen des Schwefels sich jedesmal dem gleichen Werte asymptotisch nähern, nämlich dem Werte 8. Hiemit ist bewiesen, dass dieser Wert dem größten Molecüle entspricht, welches in dem Molekelgemische, aus dem der Schwefeldampf besteht, überhaupt vorkommt. Das undissociierte Schwefelmolecül besteht demnach aus 8 Atomen.

Wir müssen noch erwähnen, dass wir durch unsere Resultate in einen gewissen Gegensatz zu den Ergebnissen von Biltz und der durch sie gestützten Riecke'schen Hypothese gekommen sind. Denn nach der letzteren müsste die Dampfdichte des Schwefels bei dem Werte 6 für mehrere Drucke constant bleiben, solange diese Variation des Druckes sich innerhalb gewisser Grenzen erhält. Unsere Versuche im Diphenylamindampfe zeigen keinen derartigen Stillstand der Dissociationsisotherme, vielmehr scheint sich die Curve direct in der Richtung gegen den Wert 5 fortzusetzen, ohne in der Nähe des Wertes 6 irgendwie abgelenkt zu werden. Wir haben freilich schon in der »historisch-kritischen« Einleitung auf die großen Abweichungen der Biltz'schen Zahlen untereinander hingewiesen, welche für die Riecke'sche Hypothese kaum eine genügende Stütze bieten. Anderseits haben wir später nicht ermangelt, zu betonen, dass auch unsere Zahlen, soweit dieselben den untersten Theil der »Diphenylamin«-Curve stützen sollen, weniger genau sind als die übrigen Resultate unserer Bestimmungen. Dazu kommt noch, dass unsere Diphenylamincurve schon beim Werte 5·8 abbricht. Wir können demnach den untersten Theil unserer Dissociationsisotherme für 310° noch nicht als sichere Widerlegung der Riecke'schen Hypothese betrachten. Zu einer endgiltigen Entscheidung dieser Frage wird die Construction von Dissociationsisothermen des Schwefels bei etwas höherer Temperatur nothwendig sein.

Digitized by Google

Obwohl also eine Fortsetzung unserer Versuche nach dieser Richtung hin für die Frage nach der Moleculargröße des Schwefels keine Bedeutung mehr haben kann — denn diese Frage ist unserer Ansicht nach nunmehr endgiltig entschieden —, so wird dieselbe doch durch die Feststellung weiterer Dissociationsisothermen des Schwefels von einigem Interesse sein, und wir hoffen, in nicht allzu ferner Zeit die Resultate dieser unserer anschließenden Versuche und damit die Entscheidung über den thatsächlichen Dissociationsgang des Schwefeldampfmolecüles der Öffentlichkeit vorlegen zu können.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIX. BAND. VI. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XV. SITZUNG VOM 15. JUNI 1900.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 108, Abth. IIa, Heft X (December 1899); Abth. III, Heft VIII bis X (October bis December 1899). — Bd. 109, Abth. IIb, Heft I und II (Jänner und Februar 1900). — Monatshefte für Chemie, Bd. XXI, Heft IV (April 1900).

Dankschreiben sind eingelaufen von den Herren:

1. Dr. Josef Halban in Wien für eine Subvention zum Zwecke von wissenschaftlichen Untersuchungen über die Menstruation;
2. Dr. Robert v. Sterneck für eine Subvention behufs Durchführung der numerischen Berechnung der Function $\sigma(n) = \sum_{1}^{n} \mu(x)$;
3. Dr. Karl Landsteiner für eine Subvention behufs Vornahme von Transplantationsversuchen von bösartigen Geschwulsten auf Thiere.

Der Secretär, Herr Hofrath V. v. Lang, legt eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. landwirtschaftlich-chemischen Versuchsstation in Wien von Herrn Maximilian Ripper vor, betitelt: »Eine allgemein anwendbare maßanalytische Bestimmung der Aldehyde«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet eine Arbeit aus dem chem. Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz von Dr. V. v. Cordier, betitelt: »Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln«. (II. Mittheilung.)

Digitized by Google

Das c. M. Herr Hofrath Prof. Dr. A. Bauer übersendet zwei Arbeiten von Prof. Dr. v. Georgievics aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz:

I. »Über die Azofarbstoffe aus β-Naphtol und den Monosulfosäuren des α-Naphtylamins«.

II. »Über das Verhalten der aus β-Naphtol und den Monosulfosäuren des α-Naphtylamins erzeugten Azofarbstoffe gegen Schafwolle«. (Gemeinschaftlich mit L. Springer bearbeitet.)

Herr Eduard Mazelle, Referent der Erdbeben-Commission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Die tägliche periodische Schwankung des Erdbodens nach den Aufzeichnungen eines dreifachen Horizontalpendels zu Triest«.

Das w. M. Herr Hofrath F. Steindachner legt eine Arbeit des auswärtigen c. M. Geheimen Regierungsrathes Prof. F. E. Schulze in Berlin vor, betitelt: »Hexactinelliden des Rothen Meeres«.

Herr Prof. E. Lippmann übersendet eine im III. Wiener chemischen Universitätslaboratorium ausgeführte Arbeit »Über die Darstellung von Diphenylmethanderivaten aus *p*- und *o*-Aminobenzylanilin, sowie deren Homologen«, von Dr. Paul Cohn und Dr. Armin Fischer.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Elisabeth-Gymnasium im V. Bezirke in Wien, übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (20. Fortsetzung).

Das w. M. Herr Director F. Brauer überreicht eine Abhandlung von Herrn stud. med. Josef Bischof in Wien, welche den Titel führt: »Einige neue Gattungen von Muscarien«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht zwei Abhandlungen aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien:

1. »Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren«, von Rud. Wegscheider. I. Abhandlung: »Über die Veresterung der Nitroterephtalsäure«.

Digitized by Google

2. »Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren«. II. Abhandlung: »Über die Veresterung der Brom- und der Oxyterephtalsäure«, experimentell bearbeitet von Karl Bittner.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht eine Abhandlung: »Über die allgemeinste Form der Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme«, von Prof. Rud. Wegscheider.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Direction du Service Géologique du Portugal, Carte Géologique du Portugal.

Raoult F. M., Tonométrie. (Scientia Nr. 8.) 1900, 8°.

Weinek L., Photographischer Mond-Atlas, vornehmlich auf Grund von focalen Negativen der Lick-Sternwarte im Maßstabe eines Monddurchmessers von 10 Fuß. Prag, 1900, 4°.

Digitized by Google

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

I. Abhandlung:

Über die Veresterung der Nitroterephtalsäure I,

von

Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

In Fortsetzung meiner Arbeiten über die Veresterung unsymmetrischer zweibasischer Säuren[1] habe ich auch die Nitroterephtalsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen, welche sich von den bisher eingehender untersuchten Säuren durch ihre Unfähigkeit, ein Anhydrid zu bilden, unterscheidet.

Die Versuche, Methylestersäuren darzustellen, ergaben anfangs das merkwürdige Resultat, dass nie Estersäuren, sondern nur Neutralester gebildet wurde. Es wurden daher auch andere Alkyle angewendet, um die Allgemeinheit dieser Erscheinung festzustellen. Schließlich klärte sich die Sache auf, indem festgestellt wurde, dass die gebildeten Estersäuren bei der Aufarbeitung verseift wurden. Zur Trennung von Neutralester und Estersäuren schüttelte ich nämlich ätherische Lösungen mit kalter, sehr verdünnter Kalilauge aus, wie ich es bei der Esterificierung der Hemipinsäure und der Campher-

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 75 [1895]; *18*, 418, 629 [1897]; *20*, 685 [1899].

Digitized by Google

säure ohne Schaden gethan hatte. Die Estersäuren der Nitroterephtalsäure sind aber sehr viel leichter verseifbar und gehen unter diesen Umständen bereits glatt in freie Säure über.

Nachdem dies erkannt war, erhielt ich mühelos die beiden isomeren Methylestersäuren der Nitroterephtalsäure durch Veresterung der Säure mit Methylalkohol und Mineralsäuren, beziehungsweise durch Verseifung des Neutralesters. Näheres hierüber werde ich nach Abschluss der Wiederholung der Veresterungsversuche mittheilen. Im folgenden wird nur über anderweitige Beobachtungen berichtet, die bei den ersten Veresterungsversuchen gemacht wurden.

Außerdem habe ich die Veresterung der Brom- und Oxyterephtalsäure durch Herrn Bittner, die der beiden Nitrophtalsäuren durch Herrn Lipschitz untersuchen lassen; andere substituierte Phtalsäuren bearbeitet gegenwärtig Herr Piesen. Die Untersuchung von sulfonierten Carbonsäuren soll demnächst in Angriff genommen werden.

Darstellung der Nitroterephtalsäure.

Die Darstellung geschah nach der Vorschrift von Burkhardt.[1] Skraup und Brunner[2] haben beim Arbeiten nach den kurzen Angaben Burkhardts ziemlich unbefriedigende Ausbeuten erhalten und geben an, dass man nie mehr als 2 *g* Terephtalsäure nitrieren soll. Ich habe gute Ausbeuten erhalten und ohne Schaden größere Portionen (bis 20 *g*) angewendet. Es muss daher in Burkhardts Vorschrift irgend ein für das Gelingen der Darstellung wesentlicher Punkt unerwähnt geblieben sein. Ich theile im folgenden den von mir eingehaltenen Vorgang mit.

Durch die zur Anwendung bestimmte rauchende Salpetersäure wurde trockene Luft durchgeleitet, bis die Säure eine hellgelbe Farbe angenommen hatte; sie hatte das specifische Gewicht 1·47. Die Pyroschwefelsäure wurde durch Eintragen von Schwefelsäureanhydrid in englische Schwefelsäure bereitet; die angewendete Menge des Anhydrids war etwas größer als

[1] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, *10*, 145 [1877].

[2] Monatshefte für Chemie, *7*, 147 [1886].

Digitized by Google

die unter der Voraussetzung berechnete Menge, dass die englische Schwefelsäure hundertprocentig sei.

In das auf Zimmertemperatur abgekühlte Gemisch von 102 cm^3 Salpetersäure und 113 cm^3 verflüssigter Pyroschwefelsäure wurden 20 g Terephtalsäure eingetragen. Es trat keine Erwärmung oder sichtliche Reaction ein. Nun wurde am Wasserbade erwärmt. Wenn hiebei Aufschäumen eintrat (was nicht bei Anwendung von 2 g Terephtalsäure, wohl aber bei Anwendung größerer Mengen vorkam), wurde das Erwärmen zeitweilig unterbrochen. Nach dem Aufhören der lebhafteren Reaction wurde noch $1^1/_2$ Stunden am Wasserbade erwärmt, schließlich kurze Zeit am Sandbade bis zum beginnenden Sieden erhitzt; bei Anwendung größerer Portionen trat hiebei keine völlige Lösung ein. Beim Erkalten entstand ein Krystallbrei. Nun wurde in Wasser gegossen, wobei die Hauptmenge der Nitroterephtalsäure sich ausschied. Durch Einengen der Mutterlauge konnten noch kleine Mengen zum Auskrystallisieren gebracht werden.

Aus 49 g Terephtalsäure wurden so 55 g Rohsäure erhalten (berechnet 62 g).

Durch Auskochen mit der ungefähr zwanzigfachen Menge Wasser konnten $1^1/_2$ g einer Substanz abgeschieden werden, die ungelöst blieb, schwefelfrei war und bei 218 bis 222° schmolz; die Operation wurde mehrmals wiederholt. Bei der Analyse gab dieser Körper 45·50% C, 2·37% H, während Nitroterephtalsäure 37·51% C und 1·56% H verlangt. Er ist daher jedenfalls kein höheres Nitrierungsproduct der Terephtalsäure. Er scheint unzersetzt zu sublimieren und gibt in neutraler Lösung mit Chlorbaryum einen Niederschlag, mit Chlorzink eine in der Hitze lösliche Trübung. Wahrscheinlich entsteht er aus einer Verunreinigung der angewendeten käuflichen Terephtalsäure; vielleicht enthält er auch etwas unangegriffen gebliebene Terephtalsäure.

Die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser erhaltene reine Nitroterephtalsäure wog $51^1/_2$ g. Der Schmelzpunkt lag bei 262 bis 263° (uncorr.), während Burkhardt 270°, Noyes[1] 266 bis 268° angibt. Diese Zahlen sind, vermuthlich

[1] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, *22*, Rf. 232 [1889].

Digitized by Google

infolge von Thermometerfehlern, zu hoch. Ich habe die Thermometercorrection durch eine Siedepunktsbestimmung mit Amylbenzoat ermittelt und den Siedepunkt des letzteren entsprechend der Angabe von Wiebe[1] zu 259·5° angenommen.

Salze der Nitroterephtalsäure.

Zum Zwecke der Veresterung wurde die Darstellung von sauren Salzen versucht.

Das saure Kalisalz wurde durch Versetzen einer gewogenen Säuremenge mit der für die Bildung des Neutralsalzes berechneten Menge von ungefähr $^1/_7$ Normal-Kalilauge (wobei eine gegen Lackmus neutrale Lösung erhalten wurde), Hinzufügung der gleichen Quantität freier Säure und Erwärmung bis zur völligen Lösung hergestellt. Beim Erkalten trat Krystallisation ein. Durch Eindampfen wurden zwei weitere Krystallisationen erhalten. Das Salz bildete dünne Blättchen, die beim Erhitzen im Capillarrohre bis 260° anscheinend unverändert blieben. Das Salz ist in Alkohol schwer löslich, fast unlöslich in Aceton, Chloroform, Nitrobenzol, Xylol und Jodmethyl. Zur Auflösung von 1 *g* Salz in Wasser bei Zimmertemperatur sind 100 cm^3 Wasser ausreichend.

Das Salz enthält 1 Molecül Krystallwasser, welches nicht bei 100°, wohl aber bei 136 bis 137° entweicht. Bei 163 bis 164° erleidet es keinen weiteren Gewichtsverlust.

Die Wasserbestimmung ergab:

0·3054 *g* lufttrockene Substanz von der dritten Fraction änderten bei 100° ihr Gewicht nicht. Bei 136 bis 137° verloren sie 0·0206 *g*. Bei 163 bis 164° änderte sich das Gewicht nicht weiter.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4O_6NK.H_2O$
H_2O	6·75	6·74

Die Kaliumbestimmungen ergaben:

I. 0·6733 *g* lufttrockene Substanz von der ersten Fraction änderten bei 100° ihr Gewicht nicht und gaben 0·2151 *g* K_2SO_4.

[1] Zeitschrift für anal. Chemie, *30*, 5 [1891].

Digitized by Google

II. 0·3922 *g* bei 100° getrocknete Substanz von der dritten Fraction gaben 0·1289 *g* K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_8H_4O_6NK.H_2O$
K	14·34	14·75	14·63

Da das Kalisalz mit Jodmethyl nicht glatt reagierte, wurde der Versuch gemacht, das saure Silber- und Bleisalz darzustellen, jedoch erfolglos.

Silbersalz. Eine kalte Lösung von saurem Kalisalz, welche 6 *g* Nitroterephtalsäure im Liter enthielt, wurde mit der zur Bildung des sauren Silbersalzes nöthigen Menge von $^1/_{10}$-Normalsilberlösung versetzt. Die Flüssigkeit trübt sich zuerst nur schwach, scheidet aber bald eine blassgelbe Krystallisation ab, welche unter dem Mikroskope unregelmäßig geformte Blättchen von sehr wechselnder Größe erkennen lässt. Beim vorsichtigen Erhitzen auf Porzellan verfärbt sich das Salz zuerst; dann folgt plötzlich Zersetzung unter Bildung einer Pharaoschlange und unter schwachem Geräusche. Das Salz ist das bereits von Burkhardt, sowie Skraup und Brunner analysierte neutrale Salz.

0·2286 *g* Substanz änderten bei 138° ihr Gewicht nicht. Dann wurde in 130 *cm*³ Wasser unter Zusatz von wenig Salpetersäure gelöst und eine geringe Menge ungelöst gebliebenes abfiltriert und geglüht. So wurden 0·0016 *g* Asche erhalten, die in Salpetersäure löslich war, und die Silberreactionen gab. Das Filtrat wurde mit Salzsäure gefällt und gab 0·1519 *g* AgCl. Im ganzen wurden daher 0·1159 *g* Silber erhalten.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_3O_6NAg_2$
Ag	50·70	50·79

Bleisalz. 50 *cm*³ einer Lösung des sauren Kalisalzes, die 4·1 *g* Nitroterephtalsäure im Liter enthielt, gaben mit 0·5 *cm*³ einer concentrierten Bleizuckerlösung (1 : 2) eine flockige, aus kurzen Nadeln bestehende Fällung (0·22 *g*), die sich als neutrales Bleisalz erwies. Dasselbe enthält lufttrocken 3 Molecüle Krystallwasser, von denen $2^1/_2$ Molecüle bei 100°, der Rest bei 138° entweichen.

Digitized by Google

0·2161 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0198 *g*, bei 138° weitere 0·0043 *g* H_2O. Bei 165 bis 170° änderte sich das Gewicht nicht weiter.

Aus der Formel $C_8H_3O_6NPb.3H_2O$ berechnet sich für das Entweichen von $2^1/_2$ Molecülen Wasser ein Gewichtsverlust von 9·58%; beobachtet wurde als Gewichtsverlust bei 100° 9·16%. Der gesammte Wassergehalt des Salzes berechnet sich zu 11·50%; gefunden wurde als gesammter Gewichtsverlust 11·15%.

Die Bleibestimmung ergab:

0·1920 *g* bei 165 bis 170° getrockneter Substanz gaben 0·1366 *g* Blei.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_3O_6NPb$
Pb	48·59	49·72

Titration der Nitroterephtalsäure.

Als die Leichtverseifbarkeit der Estersäure nocht nicht erkannt war, wurde wiederholt zurückgewonnene Nitroterephtalsäure titriert, um festzustellen, dass sie von Estersäuren frei sei. Hiebei wurde beobachtet, dass genaue Resultate nur bei einiger Sorgfalt zu erhalten sind. Ich verfuhr so: Die Säure wurde in verdünnten Weingeist eingetragen, Phenolphtaleïn zugesetzt und dann titrierte Kalilauge bis zur bleibenden Rothfärbung zugesetzt. Dann wurde mit titrierter Schwefelsäure entfärbt, zur Austreibung der Kohlensäurespuren gekocht, abgekühlt und mit Kalilauge auf roth titriert.

Zwei in dieser Weise ausgeführte Versuche gaben das Äquivalentgewicht 105·2 und 105·8, während die berechnete Zahl 105·6 ist.

Dagegen wurde bei einem Versuche, bei welchem die Endtitrierung nicht in der Kälte vorgenommen wurde, trotz der im übrigen gleichen Ausführung etwas zu viel Kali verbraucht (gefundenes Äquivalentgewicht 103·8).

Auch bei der *s*-Tribrombenzoesäure habe ich die Erfahrung gemacht, dass man unter Anwendung von Phenolphtaleïn das Äquivalentgewicht leicht etwas zu klein findet. Dagegen gab bei dieser Säure Lackmus gute Resultate. Eine Abweichung

Digitized by Google

im gleichen Sinne hat Degener[1] beim Titrieren von Bernsteinsäure beobachtet.

Neutraler Methylester.

Dieser Körper wurde bereits von Ahrens[2] aus dem Silbersalze mit Jodmethyl dargestellt. Ich habe ihn bei der Einwirkung von Methylalkohol allein oder bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure, sowie bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz erhalten. Mittelst Methylalkohol und Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure kann er bequem dargestellt werden.

Über die Ausbeuten gibt folgende Zusammenstellung Aufschluss:

I. 3 *g* entwässertes saures Kalisalz mit Methylalkohol und der berechneten Menge Jodmethyl 15 Stunden gekocht. Ausbeute Null.

II. 4·4 *g* entwässertes Kalisalz, 25 *cm*³ Methylalkohol, 1·1 *cm*³ Jodmethyl (ber. 1·06 *cm*³) 24½ Stunden auf 100° erhitzt. Ausbeute 0·22 *g*.

III. 4·05 *g* Säure mit 20 *cm*³ Methylalkohol 24 Stunden auf 100° erhitzt. Ausbeute 0·22 *g*.

IV. 3·52 *g* Säure mit 15 *cm*³ Methylalkohol 5 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Ausbeute 1·24 *g*.

V. 10 *g* Säure, 50 *cm*³ Methylalkohol, 5 *cm*³ concentrierte Schwefelsäure 1¼ Stunden am Wasserbade erwärmt, dann über Nacht stehen gelassen. Ausbeute 5·20 *g*.

VI. 5·04 *g* Säure wurden in 25 *cm*³ Methylalkohol gelöst, mit 2 *cm*³ mit HCl gesättigtem Methylalkohol (enthaltend 0·836 *g* HCl) versetzt und 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Ausbeute 0·02 *g*.

VII. 5·04 *g* Säure, 50 *cm*³ Methylalkohol (enthaltend 10·44 *g* HCl) gaben nach 17½ stündigem Stehen bei Zimmertemperatur 1·46 *g* Neutralester.

VIII. 10 *g* Säure, 50 *cm*³ Methylalkohol; Einleiten von HCl ¾ Stunden bei Zimmertemperatur, weitere ¾ Stunden unter Kochen. Ausbeute 8·40 *g*.

Die Bildung von Neutralestern bei der Einwirkung von Jodalkylen auf saure Salze habe ich auch bei der Hemipinsäure[3] und Camphersäure[4] beobachtet. Bei der Nitroterephtalsäure tritt diese Reaction unter Bedingungen ein, unter welchen

[1] Chem. Centralblatt, 1897, II, 936.

[2] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, *19*, 1636 [1886].

[3] Monatshefte für Chemie, *16*, 131 [1895].

[4] Ebendort, *20*, 689 [1899].

Digitized by Google

auch aus freier Säure und Methylalkohol Neutralester entsteht (vergl. Versuch II und III). Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch bei Versuch II der Methylalkohol eine Rolle spielt, sei es, dass er die aus dem Kalisalz mit Jodmethyl entstehende Estersäure in Neutralester verwandelt, sei es, dass er direct mit freier Säure reagiert, die ihre Entstehung der Jodwasserstoffbildung aus Jodmethyl und Methylalkohol verdankt.

Den Schmelzpunkt des neutralen Methylesters habe ich nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 74 bis 75° gefunden und durch weiteres Umkrystallisieren nicht erhöhen können; Ahrens gibt 70° an. Der Ester krystallisiert aus schwefelsäurehaltigem Methylalkohol in Spießen, aus Äther in derben Säulen oder Platten. In Benzol ist er leicht löslich, in Petroläther schwerer.

Herr Dr. Karl Hlawatsch hatte die Güte, die Krystalle zu messen. Die untersuchten Krystalle waren aus Äther erhalten worden, mit Ausnahme von einem, der aus schwefelsäurehaltigem Methylalkohol krystallisiert war. Herr Dr. Hlawatsch theilte über die Messungsergebnisse Folgendes mit:

»Die Messungen wurden an einem Goldschmidt'schen zweikreisigen Goniometer, Modell 1896[1], ausgeführt.

Krystallsystem triklin.

$$a : b : c = 1{\cdot}4745 : 1 : 0{\cdot}52248.$$

$$\alpha = 100° 51{\cdot}6', \ \beta = 98° 10{\cdot}2', \ \gamma = 107° 14{\cdot}8'.$$

Flächenwinkel (berechnet):

$a : b = 100 : 010 =$	70°34'6	$a : c = 100 : 001 =$	77°48'8
$m : b = 1\bar{1}0 : 010 =$	140 44	$a : d = 100 : 0\bar{1}1 =$	88 14·9
$l : b = 210 : 010 =$	41 14·8	$a : e = 100 : 0\bar{2}1 =$	96 20·5
$c : b = 001 : 010 =$	75 53·2	$a : f = 100 ; 031 =$	101 14·9
$d : b = 0\bar{1}1 : 010 =$	107 3·9	$m : c = 1\bar{1}0 : 001 =$	95 49·6
$e : b = 0\bar{2}1 : 010 =$	130 52·1	$m : d = 1\bar{1}0 : 0\bar{1}1 =$	71 44·8
$f : b = 031 : 010 =$	144 55	$m : e = 1\bar{1}0 : 0\bar{2}1 =$	54 55·6
		$m : f = 1\bar{1}0 : 031 =$	46 44·7

[1] Groths Zeitschrift für Kryst., *29*, 333.

Digitized by Google

Zur Rechnung verwendete Werte:[1]

Fläche	*b*	*a*	*m*	*c*	*d*
φ	0°	70° 34'6	140° 44'	29° 29'	—
ρ	90°	90°	90°	16° 16'	18° 52'

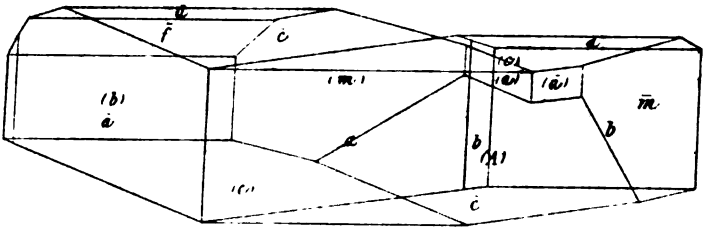
Die Werte sind Mittel aus 62 Beobachtungen an 6 Krystallen.

b ist ausgezeichnete Spaltfläche. Auf ihr tritt nahezu senkrecht $\mathfrak{a}$ (die negative Bisectrix) aus.

Der Axenwinkel ist $2\varepsilon = 95^1/_2°$ (bestimmt mit Fueß-Objectiv 7 und Ramsden-Ocular).

$\mathfrak{b}$ bildet mit *c* einen Winkel von 33° 45'.

Beistehende Figur ist ein Zwilling nach *b* (010), wie sie bei dieser Substanz häufig sind. Die Krystalle sind um die Prismenaxe um 180° gedreht zu denken, damit die beiden Individuen



gemeinsame Fläche *A*, welche offenbar nur eine Anwachsstelle ist (sie gibt keinen einfachen Index und ist stark gerundet), nach rückwärts kommt.«

Einwirkung von *n*-Propylalkohol auf Nitroterephtalsäure.

I. Versuch. 3·05 *g* Nitroterephtalsäure wurden in 15 *cm*³ *n*-Propylalkohol gelöst und in die Lösung unter Kühlung mit kaltem Wasser zehn Minuten Chlorwasserstoff eingeleitet. Dabei schied sich ein Niederschlag ab. Nach 24-stündigem Stehen wurde in Wasser gegossen, mit Kalilauge alkalisch gemacht

[1] Bezüglich der Bezeichnungen siehe die Werke Goldschmidts: Index der Krystallformen, I, Berlin, 1887; Goniometer mit zwei Kreisen (Zeitschr. fur Kryst., *21*, 210); Krystallographische Winkeltabellen, Berlin, 1897.

Digitized by Google

und zweimal ausgeäthert. Der Äther hinterließ etwas Neutralester als Öl, welches auch aus Alkohol durch Wasser wieder ölig gefällt wurde. Die alkalische Lösung gab nach dem Ansäuern und wiederholtem Ausäthern unter Kochsalzzusatz 2·90 *g* Nitroterephtalsäure vom Schmelzpunkt 262 bis 263°.

II. Versuch. 2·90 *g* Säure wurden in 25 *cm*³ *n*-Propylalkohol heiß gelöst, 30 Minuten unter Erhitzen am Wasserbade Chlorwasserstoff eingeleitet, sofort abgekühlt, in Wasser gegossen und fünfmal unter Kochsalzzusatz ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde zweimal mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt und hinterließ dann öligen Neutralester.

Aus der kalischen Lösung wurde durch Ansäuern mit Salzsäure und wiederholtes Ausäthern Nitroterephtalsäure vom Schmelzpunkte 257 bis 259° zurückgewonnen. Sie wurde aus Wasser umkrystallisiert. Die erste Fraction, welche bei 259 bis 259½° (niedriger als die zweite Fraction) schmolz, wurde titriert und ergab als Äquivalentgewicht 106·0 statt 105·6.

Ausbeute: 1·59 *g* Neutralester, 1·75 *g* Nitroterephtalsäure.

Eigenschaften des neutralen Nitroterephtalsäure-*n*-Propylesters. Der Neutralester wurde bei 18 *mm* Druck destilliert und gieng vollständig bei 222 bis 224° uncorr. (228 bis 230° corr.) über. Dabei trat sehr geringe, vielleicht von Verunreinigungen stammende Verkohlung ein. Der Ester bildet ein ziemlich dünnflüssiges Öl, welches bei 0° nicht erstarrt. Es soll damit nicht behauptet werden, dass er nicht doch vielleicht zum Krystallisieren gebracht werden kann.

Die Analyse des destillierten Esters stimmte sehr gut mit der Formel.

0·2997 *g* exsiccatortrockene Substanz gaben 0·6246 *g* CO_2 und 0·1582 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{17}O_6N$
C	56·88	56·93
H	5·91	5·80

Veresterungsversuche mit Benzylalkohol.

I. Versuch. 4·04 *g* Nitroterephtalsäure wurden in 100 *cm*³ Äther gelöst und die kalte Lösung mit Chlorwasserstoff

Digitized by Google

gesättigt. Da beim Einleiten Trübung eintrat, wurde noch etwas Äther zugesetzt. Dann wurde ungefähr die zur Bildung des sauren Esters nöthige Menge Benzylalkohol (2 cm^3) zugesetzt und zwei Tage stehen gelassen. Hierauf wurde zweimal mit sehr verdünnter Kalilauge geschüttelt. Der Äther gab dann einen öligen Rückstand, aus dem durch Destillation im Vacuum der Benzylalkohol entfernt wurde. Es blieb noch eine sehr geringe Menge eines Öles übrig, welches durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Die alkalische Lösung gab 3·90 g Nitroterephtalsäure vom richtigen Schmelzpunkte.

Es konnten also höchstens geringe Mengen Neutralester gebildet worden sein.

II. Versuch. 4·04 g Nitroterephtalsäure wurden in 200 cm^3 Äther gelöst, 5 cm^3 Benzylalkohol hinzugefügt, 25 Stunden unter Einleiten von Chlorwasserstoff gekocht und noch mehrere Tage stehen gelassen. Die Aufarbeitung geschah wie früher.

Die ätherische Lösung enthielt außer Benzylalkohol auch Benzylchlorid. Nachdem diese beiden Körper im Vacuum abdestilliert waren, wurde die geringe Menge des übrigbleibenden Öles, welches möglicherweise Neutralester sein konnte, mit alkoholischem Kali verseift. Die erhaltene saure Substanz war schmierig. Nitroterephtalsäure konnte darin nicht nachgewiesen werden.

Die alkalische Lösung gab 3·95 g Nitroterephtalsäure. Es war also wieder keine merkliche Veresterung eingetreten.

Daher wurde die Anwendung ätherischer Lösungen aufgegeben.

III. Versuch. 2·04 g Nitroterephtalsäure wurden mit 10 cm^3 Benzylalkohol acht Tage stehen gelassen und während dieser Zeit 16 Stunden gekocht. Es trat deutlicher Geruch nach Benzaldehyd auf. Nun wurde der Benzaldehyd und unveränderte Benzylalkohol im Vacuum abdestilliert. Um den Benzaldehyd schärfer nachzuweisen, wurden die ersten Antheile (etwa ein Drittel des ganzen Destillates) gesondert aufgefangen und mit Phenylhydrazin versetzt. Unter Erwärmung erstarrte das Gemisch zu Benzalphenylhydrazon, welches nach dem

Digitized by Google

Ausfällen aus alkoholischer Lösung durch Wasser bei 151 bis 152° schmolz. Dieser Schmelzpunkt kommt den Angaben von E. Fischer (152·5°)[1] und Behrend und Leuchs (156°)[2] genügend nahe. Auch aus der zweiten Fraction des Destillates wurde noch etwas Phenylhydrazon gewonnen. Im ganzen wurden davon 0·91 *g* erhalten. Um die entsprechende Menge Benzaldehyd aus Benzylalkohol zu erzeugen, ist die Reduction von 0·33 *g* Nitroterephtalsäure zur Amidosäure erforderlich. Doch ist jedenfalls ein viel größerer Theil der Nitrosäure reduciert worden.

Der nach dem Abdestillieren des Benzylalkohols erhaltene Rückstand wurde in Äther gelöst und zweimal mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Die kalische Lösung wurde dann noch dreimal ausgeäthert.

Die Lösung in Kalilauge wurde mit Salzsäure angesäuert und unter Kochsalzzusatz siebenmal ausgeäthert. Der Ätherrückstand schmolz nach vorhergegangener Dunkelfärbung bei ungefähr 220 bis 240°. Die wässerige Lösung des Rückstandes fluorescierte blau und gab beim Einengen gelbe Häute, die in Kalilauge löslich, in Alkohol mit blauer Fluorescenz schwer löslich waren. Nur eine kleine Fraction fluorescierte nicht und zeigte den Schmelzpunkt 256 bis 257°, war also im wesentlichen Nitroterephtalsäure. Die übrigen Fractionen waren wohl Gemische von Amido- und Nitroterephtalsäure, die vielleicht auch Estersäuren enthielten. Eine Trennung gelang nicht.

In die ätherische Lösung, welche die neutralen Substanzen enthalten musste, wurde Chlorwasserstoff eingeleitet, wodurch ein Niederschlag herausfiel.

Das Filtrat hievon gab einen öligen Rückstand, der in alkoholischer Lösung blau fluorescierte und nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Es wurde daher versucht, ihn bei $21^1/_2$ *mm* Druck zu destillieren. Ein kleiner Theil gieng bei 180 bis 220° als gelbes Öl über. Dieses wurde mit Kali verseift, wobei theilweise Verharzung eintrat. So wurde eine oberhalb 263° unter Zersetzung schmelzende Säure erhalten.

[1] Liebigs Annalen, *190*, 135 [1878].

[2] Ebendort, *257*, 227 [1890].

Digitized by Google

deren ätherische Lösung blau fluorescierte (wahrscheinlich wesentlich Amidoterephtalsäure). Das nicht Überdestillierte bildete ein schwarzes Pech und gab beim Verseifen ebenfalls Amidoterephtalsäure.

Die durch Chlorwasserstoff erhaltene Fällung wurde mit an Chlorwasserstoff gesättigtem Äther gewaschen, in sehr verdünntes Ammoniak eingetragen und ausgeäthert. Der Ätherrückstand (0·58 *g*) ist in kalter verdünnter Kalilauge unlöslich und fluoresciert in alkoholischer Lösung blau. Er wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol, Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser, sowie durch Fällen der ätherischen Lösung mit Petroläther gereinigt.

Die Substanz bildet wawellitartige Nadelbüschel vom Schmelzpunkte 99 bis 101°, ist in Äther und Benzol leicht, in Petroläther sehr schwer löslich und erwies sich bei der Analyse als Amidoterephtalsäurebenzylester.

0·2358 *g* lufttrockene Substanz änderten im Exsiccator ihr Gewicht nicht. Bei der Verbrennung gaben sie 0·6283 *g* CO_2 und 0·1089 *g* H_2O. Eine Spur Wasser gieng durch Eintritt in die Verschlusskappe des Chlorcalciumrohres verloren.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{19}O_4N$
C	72·73	73·11
H	5·17	5·30

Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge wurde daraus eine gelb gefärbte Säure erhalten, die sich oberhalb 250° dunkel färbte. Die bis 260° erhitzten Capillarröhrchen zeigten beim Öffnen Druck. Unter dem Mikroskope waren keine Krystalle zu erkennen. Die Säure ist in Wasser schwer löslich, ebenso in Äther; die Lösungen fluorescieren blau. Es kann kaum bezweifelt werden, dass die Säure (vielleicht nicht ganz reine) Amidoterephtalsäure war, wenngleich diese Säure nach den vorliegenden Angaben in Prismen krystallisiert.

Die Nitroterephtalsäure hat sich also unter den Bedingungen dieses Versuches als ein ziemlich kräftiges Oxydationsmittel erwiesen. Ähnliche Oxydationswirkungen sind an anderen

Digitized by Google

Nitrokörpern (insbesondere am Nitrobenzol) bereits beobachtet worden.

Über die Veresterung der Nitroterephtalsäure gibt der Versuch keine Aufschlüsse. Es lässt sich nicht einmal sagen, ob die Nitrosäure zuerst als solche reduciert und die gebildete Amidosäure in Neutralester verwandelt wurde, oder ob zuerst Nitroterephtalsäurebenzylester entstand, der dann erst reduciert wurde.

IV. Versuch. 4·05 *g* Nitroterephtalsäure wurden mit 10 cm^3 Benzylalkohol und sechs Tropfen concentrierter Schwefelsäure versetzt, dann $2^1/_4$ Stunden am Wasserbade erwärmt. Der größte Theil der Säure blieb ungelöst. Nun wurde in Wasser eingegossen und fünfmal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde dann wie gewöhnlich mit Kalilauge geschüttelt, die kalische Lösung noch einmal mit Äther.

Der ölige Rückstand der ätherischen Lösung wurde durch Destillation im Vacuum von Benzylalkohol befreit. Beim Auflösen des Rückstandes mit Alkohol und Äther blieb eine geringe Menge eines weißen Harzes ungelöst, welches jedenfalls identisch ist mit jenem Harze, das nach Cannizzaro[1] bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzylalkohol entsteht. Die Lösung gab beim Eindampfen eine ölige Abscheidung, ebenso die Mutterlauge beim Verdünnen mit Wasser. Das Öl wurde bei $13^1/_2$ *mm* Druck destilliert. Zwischen 158 bis 163° (hauptsächlich bei 161°) gieng ein stickstoffreies Öl über, welches sich durch Kalilauge nicht verseifen ließ und unter dem Drucke von 744 *mm* bei ungefähr 280° sott; dabei trat der Geruch von Benzaldehyd und ziemlich reichliche Harzbildung ein. Das Destillat war also Benzyläther, dessen Siedepunkt zu 295 bis 298° (corr.) angegeben wird. Dass der Benzyläther sich bei 315° unter Bildung von Bittermandelöl und Harz zersetzt, ist bereits von Cannizzaro[2] beobachtet und von Lowe[3] bestätigt worden. Dass ich reichlichere Harzbildung erhalten habe als die genannten Forscher, kommt wohl

[1] Ann. Chem. Pharm., *92*, 114 [1854].
[2] L. c., S. 116.
[3] Liebigs Ann., *241*, 375 [1887].

Digitized by Google

von der Anwendung einer sehr kleinen Menge, beziehungsweise von der hiebei mehr zur Geltung kommenden Überhitzung der Gefäßwände her. Die Bildung von Benzyläther aus Benzylalkohol durch Schwefelsäure ist, soweit mir bekannt, noch nicht beobachtet worden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sie sich zu einer Darstellungsmethode ausarbeiten lässt.

Der nach dem Abdestillieren des Benzyläthers erhaltene Rückstand war ebenfalls ölig. Er wurde verseift. Dabei blieb ein unverseifbares stickstoffreies Öl übrig, welches mit concentrierter Schwefelsäure sofort verharzt und jedenfalls ein Umwandlungsproduct des Benzylalkohols oder Benzaldehyds ist. Die erhaltene geringe Säuremenge wurde aus Wasser umkrystallisiert. Die erste Fraction war braun, amorph, fluorescierte schwach und zersetzte sich bei 243 bis 262°. Sie könnte vielleicht Azoterephtalsäure neben Amidoterephtalsäure enthalten haben. Die folgende Fraction war hellbraun und fluorescierte stark. Die folgenden Fractionen zeigten starke Fluorescenz und zersetzten sich bei ungefähr 250 bis 260°. Nitroterephtalsäure war nicht in erheblicher Menge dabei, weil alles amorph war, während die Nitrosäure auch neben amorphen Körpern deutlich krystallinisch ist.

Die kalische Lösung gab nach dem Ansäuern, Ausäthern und Umkrystallisieren aus Wasser 3·67 *g* reine Nitroterephtalsäure und 0·07 *g* vom Schmelzpunkte 242 bis 247° (ohne blaue Fluorescenz, wohl ebenfalls wesentlich Nitroterephtalsäure).

Eine nennenswerte Veresterung war nicht eingetreten.

Weitere Versuche zur Darstellung der Benzylester schienen wegen der leichten Oxydierbarkeit und Verharzbarkeit des Benzylalkohols keinen Erfolg zu versprechen.

Veresterungsversuch mit Menthol.

2·06 *g* Nitroterephtalsäure und 7·06 *g* Menthol (mehr als das Doppelte der berechneten Menge) wurden in einem Kolben mit Steigrohr mittels eines V. Meyer'schen Xylolbades $28^1/_2$ Stunden auf 135° erhitzt. In der Hitze trat langsam klare Lösung und Dunkelfärbung ein. Der dickflüssige Kolbeninhalt

Digitized by Google

wurde in Äther gelöst und mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt, die kalische Lösung dann noch mit Äther.

Der Ätherrückstand (5·92 *g*) schmolz bei 29 bis 34° und war in Petroläther in der Kälte leicht und vollständig löslich, was die Anwesenheit erheblicher Mengen Nitroterephtalsäureester unwahrscheinlich macht. Durch Destillation im Vacuum wurde daraus reines Menthol (Schmelzpunkt 40 bis 42° statt 42°) erhalten. Der noch mentholhaltige Destillationsrückstand wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Lösung verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, ausgeäthert (wobei nur Spuren einer schmierigen Substanz in den Äther giengen, da der Rest des Menthols beim Verdampfen entwichen war), dann die kalische Lösung angesäuert. Es fiel eine amorphe braune Substanz (0·12 *g*) heraus, die nicht weiter untersucht wurde. Das Filtrat gab beim Ausäthern geringe Mengen eines gelben, amorphen, blau fluorescierenden und bei 263° noch nicht schmelzenden Körpers, der jedenfalls Amidoterephtalsäure enthielt.

Die kalische Lösung schied beim Ansäuern ein dunkles Harz aus, welches beim Auskochen mit Wasser neben Harzen 0·1 *g* unreine Nitroterephtalsäure (keine Fluorescenz, Schmelzpunkt 247 bis 258°) gab. Das ungelöst gebliebene Harz wurde einem Verseifungsversuche unterzogen. Der in Kalilauge löslich gewordene Theil gab jedoch wieder nur Harze.

Das Filtrat vom Harze wurde ausgeäthert. Der Äther fluorescierte mäßig stark blau und hinterließ einen Rückstand, welcher beim Umkrystallisieren aus Wasser 0·63 *g* Nitroterephtalsäure und 0·04 *g* unreine Fractionen gab.

Somit konnte auch hier Veresterung nicht constatiert werden. Weitere Versuche mit Menthol erschienen wegen der eintretenden Reduction der Nitrosäure und Verharzung aussichtslos.

Zusammenfassung.

1. Es werden Angaben über Darstellung, Salze und Titration der Nitroterephtalsäure gemacht. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 262 bis 263°, der des neutralen Methylesters bei 74 bis 75°. Von letzterem werden neue Bildungsarten und die Krystallform mitgetheilt.

Digitized by Google

2. Es wurde der neutrale Nitroterephtalsäure-*n*-Propylester dargestellt.

3. Nitroterephtalsäure oxydiert Benzylalkohol zu Benzaldehyd, indem sie in Amidoterephtalsäure und deren bisher unbekannten Benzylester übergeht.

4. Es werden Beobachtungen über Bildung und Eigenschaften des Benzyläthers mitgetheilt.

5. Nitroterephtalsäure wird durch Menthol reduciert.

Digitized by Google

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

II. Abhandlung:

Über die Veresterung der Brom- und der Oxyterephtalsäure,

von

Rud. Wegscheider und **Karl Bittner.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

A. Experimenteller Theil.[1]

Im Anschlusse an die Versuche Wegscheiders über die Veresterung unsymmetrischer Dicarbonsäuren (Monatshefte, Bd. 16, 75; Bd. 18, 418 und 629; Bd. 20, 685) habe ich die Veresterung der Oxy- und der Bromterephtalsäure untersucht und theile im folgenden die Resultate mit.

I. Bromterephtalsäure.

Von Estern der Bromterephtalsäure war bisher nur der neutrale Methylester bekannt, der von Fischli (Ber., *12*, 619) durch Einwirkung des Chlorids auf Holzgeist erhalten wurde.

Darstellung und Eigenschaften der Bromterephtalsäure.

Fischli (Ber., *12*, 619) stellte dieselbe durch Oxydation von 2-Brom-*p*-Toluylsäure mit Chamäleon dar. Eine andere Darstellungsmethode rührt von Fileti her (Gaz. chim., *16*, 297), der die Säure beim Kochen von Bromcymol mit Salpetersäure erhielt. Ich bediente mich zur Herstellung der Bromterephtalsäure der Sandmeyer'schen Reaction, die es gestattet, eine

[1] Von Karl Bittner.

Digitized by Google

Amidogruppe gegen Brom auszutauschen. Als Ausgangsmaterial benützte ich die Amidoterephtalsäure, die ich aus der Nitrosäure nach dem Vorgange von Burkhardt (Ber., *10*, 145) durch Reduction erhielt.

5 *g* Nitrosäure wurden mit 8 *g* Zinn und 17 *g* concentrierter Chlorwasserstoffsäure reduciert. Die Reaction ist so lebhaft, dass beträchtliche Erwärmung eintritt, welche Kühlung nöthig macht. Wenn die freiwillige Erwärmung aufgehört hat, wird noch einige Zeit am Wasserbade erwärmt. Hiebei scheidet sich das Zinndoppelsalz als weiße compacte Masse aus, welche aber beim Verdünnen mit Wasser sofort unter Ausscheidung der gelben Amidosäure zerfällt. Zur Reinigung wird dieselbe mit Wasser gewaschen, dann in Salzsäure gelöst und mit essigsaurem Natrium wieder gefällt.

Diazotierung. Zuerst machte ich den Versuch so, dass ich zu der aus 2·1 *g* $CuSO_4$, 6 *g* BrK, 6·8 *g* H_2O, 1 *g* H_2SO_4, 3·5 *g* Kupferspänen bereiteten, bis zur Entfärbung gekochten Lösung von Kupferbromür 3 *g* Amidosäure zugab und dann 1·4 *g* $NaNO_2$ (10% Überschuss), gelöst in Wasser, zutropfen ließ. Das erhaltene Product zeigte aber bloß einen Bromgehalt von 26·2%, also ein Manco von 6·5%. Es war dies ein Gemisch von Amido- und Bromterephtalsäure, dessen Trennung nicht gelang, da ihre Löslichkeitsverhältnisse nur sehr wenig verschieden sind. Folgende Methode erwies sich als die beste. 3 *g* der Amidosäure wurden, um sie in fein vertheiltem Zustande zu erhalten, in möglichst wenig gewöhnlicher Natronlauge gelöst und wieder mit Schwefelsäure gefällt. Dann wurde dieses Gemisch mit 10 cm^3 einer 49% Bromwasserstoffsäure versetzt und unter Eiskühlung langsam mit der obigen Menge Natriumnitrit versetzt, wobei die Temperatur 5° nicht überschritt. Diese die diazotierte Amidosäure enthaltende Flüssigkeit wurde in die nach obiger Angabe bereitete Kupferbromürlösung eingetragen, wobei eine außerordentlich lebhafte Gasentwickelung zu bemerken ist. Wenn dieselbe nachlässt, so wird noch einige Zeit zur Erreichung einer vollständigen Umsetzung erwärmt. Die Flüssigkeit wurde dann verdünnt und ausgeäthert, wobei die Hauptmenge sofort in den Äther übergeht. Derselbe zeigte noch immer eine leichte Fluorescenz, was auf eine Verunreinigung

Digitized by Google

durch Amidosäure schließen ließ. Der nach Abdunsten des Äthers erhaltene Rückstand wurde dann behufs Reinigung einer fractionierten Fällung unterworfen. Das Rohproduct wurde in Kali gelöst, wobei die Lösung eine dunkelrothe Färbung annimmt. Aus dieser Lösung habe ich drei bis vier Fractionen durch Fällung mit sehr verdünnter Salzsäure abgeschieden. Die erste war dunkel, die folgenden immer heller, bis endlich auf Zusatz von viel Salzsäure die Hauptmenge der Säure als weiße voluminöse Masse sich ausscheidet. Dieselbe wurde durch Umkrystallisieren aus heißem verdünntem Methylalkohol gereinigt und zeigte keine Fluorescenz mehr. Den Schmelzpunkt fand ich zu 301 bis 303°. Das Thermometer war durch Bestimmung des Siedepunktes von Diphenylamin (301°) geprüft worden. Er stimmt also fast genau mit dem, den Fischli angibt (303 bis 304°). Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab Folgendes:

0·3307 *g* Substanz ergab 0·2527 *g* BrAg.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_5BrO_4$	Gefunden
Br	32·4	32·57

Aus den dunkleren Fractionen kann durch Vereinigung und Wiederholung der fractionierten Fällung noch eine kleine Menge allerdings nicht ganz weißer Säure erhalten werden.

Das saure Kalisalz lässt sich nicht auf dem gewöhnlichen Wege herstellen. Löst man Säure in der zur Herstellung des neutralen Salzes berechneten Menge Kali und trägt dann die gleiche Menge Säure ein, so erhält man nach eingetretener Lösung beim Einengen eine Krystallisation, die einen viel zu geringen Gehalt an Kalium ergibt (0·4% statt 13%).

Esterification der Bromterephtalsäure.

I. Mit Salzsäure.

a) 5 *g* der Säure wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst, in diese Lösung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Beim Erkalten scheidet sich ein Haufwerk von Krystallen aus; die Hauptmenge wird erst beim Verdünnen mit

Digitized by Google

Wasser erhalten. Zur Reinigung wurde aus heißem verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 4·5 *g* reiner Neutralester, Schmelzpunkt 54°.

b) 5 *g* Säure wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit 5 cm^3 eines mit Salzsäuregas gesättigten Methylalkohols, der 0·4 *g* HCl im Cubikcentimeter enthielt, versetzt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung mit Wasser gefällt und die Fällung mit Benzol ausgekocht, um die gebildete Estersäure und Neutralester in Lösung zu bringen. Ungelöst blieb 2·8 *g* unveränderte Säure. Das Benzol wurde abgedunstet, der Rückstand mit verdünntem Ammoniak verrieben, um die Estersäure in Lösung zu bringen. Ungelöst blieb 0·9 *g* Neutralester. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Salzsäure gefällt. Die Fällung wurde aus heißem Wasser bis zum constanten Schmelzpunkte umkrystallisiert. Schmelzpunkt 164°. Ich erhielt 0·1 *g* an reiner Estersäure, welche ich β-Bromterephtalmethylestersäure nennen will.

II. Mit H_2SO_4.

a) 5 *g* Säure wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit 5 cm^3 H_2SO_4 $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser gefällt, die Fällung mit verdünntem Ammoniak behandelt. Ungelöst blieb 4·3 *g* Neutralester. Die aus der Lösung mit Salzsäure erhaltene Fällung zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 164°. Ein Gemisch dieser mit der beim vorigen Versuche erhaltenen schmilzt auch bei dieser Temperatur. Ausbeute 0·4 *g*. Es entsteht also bei diesem Versuche ebenfalls β-Estersäure, wie bei dem Versuche mit Salzsäure.

b) 5 *g* Säure wurden in 30 cm^3 Alkohol gelöst und mit dem gleichen Volum Schwefelsäure unter Vermeidung einer Erwärmung versetzt. Nach 24 Stunden war noch keine Reaction wahrzunehmen. Nach 4 Tagen war alles in Neutralester verwandelt worden.

Einwirkung von Jodmethyl auf saures bromterephtalsaures Kali.

Da ich das Kalisalz in fester Form nicht erhalten konnte, so nahm ich die Einwirkung des Jodmethyls auf in Methyl-

Digitized by Google

alkohol gelöstes Salz vor. 5 *g* Säure wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit der zur Bildung des sauren Kalisalzes nöthigen Menge wässerigen Kalis versetzt.[1] Dazu wurde 5 *g* Jodmethyl gegeben und am Rückflusskühler durch 20 Stunden erhitzt. Die Lösung wurde dann mit Wasser gefällt, die Fällung mit verdünntem Ammoniak behandelt, worin sich alles löste, was auf Abwesenheit von Neutralester schließen ließ. Die Lösung wurde also wieder mit Salzsäure gefällt, die Fällung mit heißem Benzol behandelt, worin 4 *g* Säure ungelöst blieb. Die Lösung wurde abgedunstet. Der Rückstand, aus heißem Wasser umkrystallisiert, liefert 0·8 *g* einer Estersäure vom Schmelzpunkte 145°, die von der bei den vorigen Versuchen erhaltenen verschieden ist und die ich daher α-Bromterephtalmethylestersäure nennen will.

Einwirkung von Methylalkohol auf Bromterephtalsäure im Einschmelzrohre.

Bei 100° trat keine Einwirkung ein; ich nahm daher einen zweiten Versuch bei 150° vor. 8 *g* Säure wurden zu 4 *g* in 30 cm^3 Methylalkohol gelöst und im zugeschmolzenen Rohre durch 8 Stunden erhitzt. Aus der erhaltenen Lösung wurde dann der Alkohol abgedunstet und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Die aus der benzolischen Lösung erhaltene Krystallisation zeigt nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 164°, war also β-Estersäure. Die Lauge wurde dann eingeengt und ergab noch 0·6 *g* unreiner Estersäure. Die Endlauge wurde schließlich mit Ligroin gefällt und die Fällung mit verdünntem Ammoniak behandelt, worin Neutralester ungelöst blieb. Die aus der Lösung mit Salzsäure erhaltene Fällung zeigte den Schmelzpunkt 120 bis 125°. Da ich vermuthete, dass diese ein Gemisch beider Estersäuren sei, versuchte ich, fractioniert zu fällen. Ich erhielt auch eine höher schmelzende Fraction, 143 bis 147°. Ein Gemisch dieser mit der Estersäure vom Schmelzpunkte 145° schmolz aber schon bei 135 bis 137°, also zu tief, so dass sich nicht mit Sicherheit die Bildung auch der zweiten Estersäure bei diesem Versuche constatieren lässt.

[1] Bei Anwendung von methylalkoholischem Kali scheidet sich Salz aus.

Digitized by Google

Ausbeute 2·3 *g* reine Estersäure, 0·6 *g* unreine, 2 *g* Neutralester, 1·4 *g* unveränderte Säure, Rest diese Gemische.

Halbverseifung des Neutralesters mit Kalilauge.

5 *g* Neutralester wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit der zur Halbverseifung nöthigen Menge Kali am Rückflusskühler bis zum Eintritte der neutralen Reaction gekocht. Die Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt und mit Äther zur Entfernung neutraler Substanzen ausgeschüttelt. 0·2 *g* Neutralester waren in diesen übergegangen. Das in der wässerigen Lösung vorhandene Kalisalz wurde dann mit Salzsäure zersetzt, wobei sich die freie Estersäure ausscheidet. Dieselbe wurde aus Wasser umkrystallisiert und hatte den Schmelzpunkt 145°, ist also α-Estersäure. Ausbeute 4·4 *g* reiner Estersäure.

Neutralester.

Derselbe entsteht bei allen Esterificationsmethoden (ausgenommen die Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz) in größerer oder kleinerer Menge. Zur Darstellung desselben empfiehlt sich am besten die Esterification mit Salzsäure oder Erhitzen mit H_2SO_4. Derselbe zeigte im reinen Zustande immer den Schmelzpunkt 54°; Fischli fand ihn bei 42°, Fileti bei 52 bis 53°.

Eigenschaften und Constitution der Estersäuren.

Zum Unterschiede von der freien Säure zeigen die beiden Estersäuren ein bedeutend besseres Krystallisationsvermögen. Während man die erstere meistens anscheinend amorph, seltener deutlich krystallinisch erhält, gelingt es, die beiden Estersäuren beim langsamen Erkalten der heißen wässerigen Lösung in seidenglänzenden langen Nadeln zu erhalten. Sie sind beide in Alkohol leicht löslich, daraus durch Wasser fällbar, leicht löslich in Äther, heißem Wasser, Benzol, daraus durch Ligroin fällbar. Keine von ihnen zeigte einen Krystallwassergehalt. Die α-Säure ist in kaltem Wasser schwerer löslich als die β-Säure. Die α-Säure ist schneeweiß, die β-Säure habe ich immer hellgelb erhalten. Ich lasse nun ihre Analyse folgen.

Digitized by Google

Die bei 100° getrockneten Substanzen ergaben:

α-Säure. 0·2043 *g* Substanz ergab 0·3128 *g* CO_2 und 0·0552 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_7BrO_4$	Gefunden
C.....	41·74	41·75
H.....	2·70	2·71

β-Säure. 0·1947 *g* Substanz ergab bei der Methoxylbestimmung 0·1812 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_7BrO_4$	Gefunden
OCH_3	12·36	12·27

Ich habe mit der Bromterephtalsäure und den beiden Estersäuren Fällungen mit Metallsalzlösungen vorgenommen, und zwar so, dass ich einprocentige, mit NH_3 neutralisierte Lösungen der Säuren herstellte. Das Resultat zeigt die folgende Tabelle.

	Bleiacetat	$CuSO_4$	$AgNO_3$	$FeCi_3$	$Hg(NO_3)_2$
Freie Säure	Niederschlag, im Überschusse löslich, fällt beim Kochen sofort wieder aus	Allmählich Fällung	Niederschlag	Bräunliche Fällung	Leichte Trübung
β-Estersäure	Dasselbe	Keine Fällung	Allmählich Fällung	Weiße Fällung	Reichliche Fällung
α-Estersäure	Fällt beim Kochen nicht aus	Allmählich Fällung	Reichliche Fällung	Weiße Fällung	Reichliche Fällung

Mit $HgCl_2$ habe ich keine Fällungen erhalten.

Digitized by Google

Für die Darstellung der α-Estersäure eignet sich die Halbverseifung des Neutralesters am besten, für die Darstellung der β-Estersäure Erhitzen der freien Säure mit Methylalkohol im Einschmelzrohr. Zur Ermittelung der Constitution der beiden Estersäuren habe ich noch ihre Silbersalze hergestellt. Dazu habe ich die Estersäuren in der berechneten Menge verdünnten Ammoniaks gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Zur Reinigung habe ich die Salze aus heißem Wasser umkrystallisiert, aus dem sie sich beim Erkalten in weißen Flocken ausscheiden.

Zur Analyse wurden die Salze bei 100° getrocknet. Das Silber wurde bestimmt, indem die getrockneten Salze zuerst an der Luft und dann im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome geglüht wurden.

Silbersalz der α-Säure: 0·2685 *g* Substanz ergab 0·0797 *g* metallisches Silber.

In 100 Theilen:

Berechnet für $C_9H_6AgBrO_4$	Gefunden
29·39	29·69

Silbersalz der β-Säure: 0·2437 *g* Substanz ergab 0·0718 *g* Silber.

In 100 Theilen:

Berechnet	Gefunden
29·39	29·46

Die Zersetzung der Silbersalze wurde in einer Eprouvette im Luftstrome mit vorgelegter Kalilauge und folgendem Barytwasser vorgenommen; bei 220° begann sich letzteres zu trüben, auch machte sich der charakteristische Geruch aromatischer Bromkörper geltend. Doch konnte im Rückstande der Eprouvette nach der Verseifung desselben nur Bromterephtalsäure constatiert werden. Selbst beim Erhitzen auf 300° im Eisenteilbade war kein anderes Resultat zu erzielen. Schließlich versuchte ich, durch Destillation der freien Estersäuren Kohlensäure abzuspalten, machte aber die interessante Wahrnehmung,

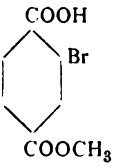
Digitized by Google

dass dieselben unzersetzt destillieren. Die α-Säure siedet unter 37 *mm* Druck bei 235°, die β-Säure unter 19 *mm* Druck bei 233°. Dass dieselben in der That unzersetzt destillieren, beweist der Umstand, dass sie nach dem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt zeigten und nach der Verseifung Bromterephtalsäure zurückgeben.

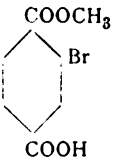
Nachdem die Versuche, die Silbersalze zu zersetzen, keine Aufschlüsse über die Constitution der beiden Isomeren gaben, so ist für dieselbe bloß die elektrische Leitfähigkeitsconstante entscheidend. Die Bestimmung derselben, die ich Herrn Prof. Wegscheider zu verdanken habe, ergab folgende Werte:

Für die α-Säure $K = 0{\cdot}037$.
» » β-Säure $K = 0{\cdot}50$.

Die Constante der letzteren ist also mehr als zehnmal so groß als die der ersteren. Dies ist auch der Grund, warum ich entsprechend dem Vorschlage Wegscheiders (Monatshefte, *16*, 141), die bei 145° schmelzende Estersäure als α-Säure bezeichnet habe. Da nach Analogie mit den Brombenzoesäuren jene Estersäure die stärkere sein muss, die das freie Carboxyl in Orthostellung zum Brom hat, so ergibt sich folgende Constitution für die beiden Estersäuren:



β-Bromterephtalmethylestersäure.



α-Bromterephtalmethylestersäure.

II. Oxyterephtalsäure.

Ich habe dieselbe nach der Vorschrift von Burkhardt (Ber., *10*, 145) hergestellt. Derselbe machte sie aus Amidosäure durch Diazotieren und Kochen mit Wasser. Beim Diazotieren ist jedoch stets darauf zu achten, dass die Schwefelsäure im Überschusse vorhanden ist, da sonst Dunkelfärbung der Substanz eintritt. Diese ist jedoch leicht durch Entfärben der alkalischen Lösung mit Thierkohle zu beseitigen. Zur vollständigen Reinigung habe ich auch hier die fractionierte Fällung

Digitized by Google

vorgenommen, doch gelang es nicht, ein vollständig weißes Product zu erhalten; dasselbe zeigt einen gelblichen Stich.

Esterification der Oxyterephtalsäure.

I. Mit HCl.

a) Durch Einleiten von Salzsäuregas durch 2 Stunden in die methylalkoholische Lösung der Säure entsteht, wie schon Burkhardt gezeigt hat, ausschließlich Neutralester.

b) 5 *g* Säure wurden in 100 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit 5 cm^3 eines mit Salzsäuregas gesättigten Methylalkohols versetzt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung mit Wasser gefällt. In der Fällung konnte aber weder Neutralester, noch Estersäure constatiert werden.

II. Mit H_2SO_4.

a) 4 *g* Säure wurden in 100 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit 5 cm^3 H_2SO_4 $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser gefällt und die Fällung mit verdünntem Ammoniak behandelt. Ungelöst blieb 1·7 *g* Neutralester. Die Lösung wurde mit Salzsäure gefällt, die Fällung aus heißem verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 177°. Das Product ist eine Estersäure, die ich β-Oxyterephtalmethylestersäure nennen will.

b) 4 *g* Säure wurden in 80 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit dem gleichen Volum Schwefelsäure in der Kälte versetzt. Nach 24 Stunden schied sich ein Haufwerk von Krystallen aus, das sich als Neutralester entpuppte. Weitere Mengen konnten noch durch Verdünnen der Lauge mit Wasser erhalten werden. Bildung von Estersäure konnte bei diesem Versuche nicht beobachtet werden.

Verseifung des Neutralesters mit Kali.

4 *g* Neutralester wurden in methylalkoholischer Lösung mit der zur Halbverseifung nöthigen Menge Kali versetzt und bis zur neutralen Reaction am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, wobei

Digitized by Google

0·6 *g* Neutralester in den Äther giengen, schließlich mit Salzsäure gefällt. Die Fällung wurde dann mit Benzol ausgekocht, worin die freie Säure fast unlöslich ist. Nach Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol zeigte das in Benzol Lösliche den Schmelzpunkt 177°. Dass diese Substanz mit der bei Versuch II *a* erhaltenen Estersäure identisch ist, wurde dadurch bewiesen, dass ein Gemisch beider ebenfalls den Schmelzpunkt 177° zeigt. Ausbeute 2·8 *g* reine Estersäure.

Einwirkung von Jodmethyl auf saures oxyterephtalsaures Kali.

Die Darstellung des sauren Kalisalzes gelingt bei der Oxyterephtalsäure nach der üblichen Methode. 5 *g* Säure habe ich in der zur Bildung des neutralen Salzes berechneten Menge Kalilauge gelöst, hierauf weitere 5 *g* Säure hinzugegeben. Beim Einengen tritt Ausscheidung ein. Von dieser habe ich, nachdem sie lufttrocken war, eine Krystallwasserbestimmung gemacht.

Bei 140° verlor 0·2648 *g* Substanz 0·0190 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_5KO_5+H_2O$	Gefunden
H_2O.....	7·60	7·17

Dieser Gehalt entspricht einem Molecüle Krystallwasser. Analyse der bei 140° getrockneten Substanz:

0·2657 *g* Substanz ergab 0·1000 *g* K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_5KO_5$	Gefunden
K.....	17·7	16·90

10 *g* des Kalisalzes wurden mit Methylalkohol überschichtet und mit 10 *g* Jodmethyl am Rückflusskühler durch 20 Stunden erhitzt. Die alkoholische Lösung wurde dann von dem unzersetzten Kalisalze getrennt und abgedunstet. Der Rückstand wurde mit Benzol ausgekocht. Aus der benzolischen Lösung erhielt ich eine Krystallisation, die nach der Reinigung

Digitized by Google

den Schmelzpunkt 206 bis 208° zeigte. Ausbeute 0·2 *g*. Es war eine von der früheren verschiedene Estersäure, die ich α-Oxyterephtalmethylestersäure nennen will. Ein Gemisch dieser mit der β-Säure schmolz bei 170 bis 172°.

Einwirkung von Methylalkohol im Rohre.

5 *g* Säure wurden mit 30 *cm*³ Methylalkohol überschichtet und im Einschmelzrohre auf 180° durch 8 Stunden erhitzt. Der Alkohol wurde abgedunstet und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Ungelöst blieb 2·6 *g* Säure. Die benzolische Lösung wurde dann abgedunstet, der Rückstand mit verdünntem NH_3 behandelt; ungelöst blieb 0·6 *g* Neutralester. Aus der Lösung erhielt ich durch Salzsäure eine Substanz, die nach der Reinigung den Schmelzpunkt 177° zeigt, also mit der β-Säure identisch ist, was auch durch den Schmelzpunkt eines Gemisches (177°) bewiesen wird.

Eigenschaften und Constitution der Estersäuren.

Beide sind in heißem Wasser leichter löslich als die freie Säure, löslich in warmem Benzol, in Äther und Alkohol leicht löslich, aus Alkohol durch Wasser fällbar. Sie krystallisieren in feinen weißen Nadeln. Die β-Säure ist in $CHCl_3$ leichter löslich als die andere. Analysen:

α-Estersäure: 0·2277 *g* der bei 100° getrockneten Substanz ergab 0·2638 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_8O_5$	Gefunden
OCH_3	15·81	15·62

β-Estersäure: 0·1501 *g* der bei 100° getrockneten Substanz ergab 0·1709 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_8O_5$	Gefunden
OCH_3	15·81	15·01

Digitized by Google

Die Silbersalze habe ich nach derselben Methode wie bei der Bromterephtalsäure hergestellt.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes der β-Estersäure:

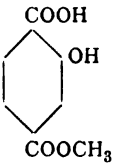
0·2881 *g* ergab 0·0811 *g* Silber.

In 100 Theilen:

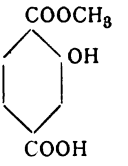
	Berechnet für $C_9H_7AgO_5$	Gefunden
Ag	35·88	35·55

Die Zersetzung des Silbersalzes habe ich unter denselben Bedingungen vorgenommen wie bei der Bromterephtalsäure. Es war der Geruch von Phenol wahrzunehmen; aber trotz der hohen Temperatur von 300° blieb das Salz zum größten Theile unzersetzt.

Indessen ist die Constitution der beiden isomeren Estersäuren durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Eisenchlorid bis zu einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit sichergestellt. Während nämlich die Estersäure vom Schmelzpunkte 177° die purpurviolette Eisenreaction der freien Säure zeigt, gibt die andere eine gelbrothe Färbung. Verseift man aber die letztere, so zeigt sie natürlich die purpurviolette Eisenreaction der Oxyterephtalsäure. Nimmt man also an, dass das Auftreten der purpurrothen Färbung an das zur Carboxylgruppe benachbarte Hydroxyl gebunden ist, wie es bei der Salicylsäure im Gegensatze zur *m*-Oxybenzoesäure der Fall ist, so ergibt sich folgende Constitution:



β-Estersäure.



α-Estersäure.

Endlich unterscheidet sich auch die Salicylsäure von den beiden anderen Oxybenzoesäuren durch ihre leichte Löslichkeit in Chloroform. Da nun auch die β-Säure in Chloroform viel leichter löslich ist als die α-Säure, so ist die von mir angenommene Constitution sehr wahrscheinlich. Leider hatte ich

Digitized by Google

von der α-Säure nur so wenig erhalten, dass für die Leitfähigkeitsbestimmung nichts übrig blieb. Da aber nach der Analogie mit den Oxybenzoesäuren nicht zu bezweifeln ist, dass jene Estersäure die größere Dissociationsconstante hat, in der das freie Carboxyl dem Hydroxyl benachbart ist, befindet sich die gewählte Benennung jedenfalls im Einklange mit den von Wegscheider vorgeschlagenen Bezeichnungen.

Anhang. Geleitet von dem Bestreben, die Constitution der Oxyterephtalestersäuren festzustellen, habe ich es versucht, vermittels der Schmitt'schen Reaction durch Einwirkung von Kohlensäure auf das Natriumsalz des *m*-Oxybenzoesäuremethylesters eine Oxyterephtalestersäure zu erhalten. Dazu habe ich den noch unbekannten Methylester der *m*-Oxybenzoesäure dargestellt. Ich erhielt ihn durch Erhitzen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Schwefelsäure. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein Öl ab. Ich habe die Flüssigkeit ausgeäthert; nach Abdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung habe ich in wenig Benzol gelöst, worin sich der Äther leicht löste, und mit Ligroin versetzt. Nach einiger Zeit scheidet er sich in prachtvoll rechteckigen Blättchen aus. Schmelzpunkt 69°.

Zur Herstellung des Natriumsalzes habe ich ihn in absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit der in absolutem Alkohol gelösten, berechneten Menge Natriumäthylat versetzt. Der Alkohol wurde im Vacuum abgedunstet; das Salz hinterbleibt als rein weiße Masse. Es wurde noch weiter bei 100° im Vacuum getrocknet.

Der Versuch, Carboxyl einzuführen, misslang, da Verseifung des Natriumsalzes eintrat.

Da Haehle die Schmitt'sche Reaction mit dem Äthylester durchführen konnte,[1] wird sie wohl auch beim Methylester durchführbar sein, wenn Wasserspuren vollständig ausgeschlossen sind. Feuchtes Natriumsalz verseift sich schon bei 100°. Da aber auch eine Wanderung der Methylgruppe bei höherer Temperatur nicht ausgeschlossen ist und die Synthese

[1] Journal für prakt. Chemie, N. F., *44*, 14.

Digitized by Google

einer Oxyterephtalestersäure auf diesem Wege daher doch keinen völlig unanfechtbaren Beweis für die Constitution geliefert hätte, habe ich den Versuch nicht weiter verfolgt.

B. Theoretischer Theil.[1]

Sowohl bei der Brom-, als bei der Oxyterephtalsäure ist das dem Brom, respective Hydroxyl benachbarte Carboxyl das stärkere und zugleich dasjenige, bei dem die sterischen Hinderungen stärker wirksam sind. Es ist daher bei den substituierten Terephtalsäuren ein ähnliches Verhalten hinsichtlich der Veresterung zu erwarten wie bei der Hemipinsäure.

Nach den von mir (Monatshefte, *16*, 141; *18*, 640) aufgestellten Regeln hängt die Esterbildung aus sauren Salzen und Jodalkyl von der Stärke der Carboxyle ab, und zwar wird das stärkere verestert. Es entstehen also α-Estersäuren. Diese Regel war bisher nur durch das Verhalten der Hemipinsäure (Wegscheider, Monatshefte, *16*, 131) gestützt. Bei der Camphersäure, deren Carboxyle sich hinsichtlich der Dissociierbarkeit nicht sehr unterscheiden, waren beide Estersäuren erhalten worden (Wegscheider, Monatshefte, *20*, 685). Die von Bittner untersuchten Säuren gaben ebenfalls α-Estersäuren, wodurch die Regel bestätigt wird.

Bei der Veresterung mit Salzsäure und Alkohol soll nach einer von mir aufgestellten Regel jenes Carboxyl zuerst verestert werden, bei dem die sterischen Hinderungen weniger wirksam sind. Bei den substituierten Terephtalsäuren ist daher wie bei der Hemipinsäure und im Gegensatze zur Camphersäure die Esterification des schwächeren Carboxyls, also Bildung von β-Estersäuren zu erwarten. Das wurde in der That bei der Bromterephtalsäure beobachtet; bei der Oxyterephtalsäure wurde auf diesem Wege nur Neutralester erhalten, doch werden sich wohl auch Bedingungen ermitteln lassen, unter denen auch Estersäure entsteht.

Für die Veresterung mit Schwefelsäure und Alkohol habe ich dieselbe Regel gegeben wie für Salzsäure. Das hat sich

[1] Von Rud. Wegscheider.

Digitized by Google

auch bei den untersuchten Säuren bestätigt, indem auf diesem Wege β-Estersäuren erhalten wurden.

Bei der Anwendung von viel Schwefelsäure wurde nur Neutralester erhalten. Die von mir (Monatshefte, *18*, 652) aufgeworfene Frage, ob bei Anwendung von viel Schwefelsäure ein specifischer, von der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen verschiedener Einfluss der Schwefelsäure in Betracht kommt, hat daher durch die Versuche Bitttners keine Beantwortung erfahren.

Die Verseifung des Neutralesters mit Alkalien soll nach einer von mir (Monatshefte, *16*, 147) aufgestellten Regel Estersäuren geben, welche mit den mit Alkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure entstehenden isomer sind. Das ist in der That bei der Bromterephtalsäure der Fall, welche bei dieser Reaction α-Estersäure gibt. Ich und bald darauf auch V. Meyer haben hervorgehoben, dass die Verseifung ebenso wie die Veresterung mit Salzsäure und Alkohol von den sterischen Hinderungen abhängt, so dass das schwerer zu esterificierende Carboxyl auch schwerer verseift wird. Daraus folgt nothwendig die von mir aufgestellte Regel. Indes habe ich seither aufmerksam gemacht (Monatshefte, *18*, 634), dass der Satz von der Analogie zwischen der Veresterung mit Salzsäure und der Verseifung mit Kali einer Einschränkung bedarf. Hiefür liefert die Oxyterephtalsäure einen experimentellen Beleg. Sie ist die erste unsymmetrische Dicarbonsäure, die bei der Veresterung mit Schwefelsäure und bei der Verseifung des Neutralesters dieselbe Estersäure liefert. Beim Oxyterephtalsäureester wird jenes Carboxyl zuerst verseift, bei dem die sterischen Hinderungen stärker wirksam sind. In welcher Weise der Satz von der Beeinflussung der Verseifung durch sterische Hinderungen einzuschränken ist, wird sich erst an der Hand eines größeren Beobachtungsmateriales ermitteln lassen.

Ich habe auch die Frage aufgeworfen (Monatshefte, *18*, 655), ob die Esterbildung aus Säure und Alkohol bei Gegenwart starker Säuren (indirecte Esterbildung) in derselben Weise von der Constitution des Säuremolecüls abhängt, wie die Esterbildung aus Säure und Alkohol allein (directe Esterbildung). Bei der Hemipinsäure geben die directe und die

Digitized by Google

indirecte Esterbildung verschiedene Estersäuren. Ich habe hervorgehoben, dass aus diesem Resultate nicht auf eine wesentliche Verschiedenheit der directen und der indirecten Esterbildung geschlossen werden kann, sondern dass das Verhalten der Hemipinsäure wahrscheinlicher als ein durch intermediäre Anhydridbildung bedingter Ausnahmsfall aufzufassen ist. Diese Auffassung wird durch Bittners Versuche bestätigt. Bei beiden untersuchten substituierten Terephtalsäuren liefert die directe, wie die indirecte Methode β-Estersäuren. (Bei der Bromterephtalsäure ist allerdings die Bildung der Isomeren in kleiner Menge nicht ausgeschlossen.) Es wird also auch bei der directen Esterbildung jenes Carboxyl zuerst esterificiert, welches weniger durch sterische Hinderungen beeinflusst ist. Daher kann bei der directen Esterbildung entsprechend der Henry'schen Hypothese eine intermediäre Anlagerung von Alkohol an die Carbonylgruppe angenommen werden.

Zusammenfassung.

Es wurde eine neue Darstellungsmethode der Bromterephtalsäure aus Amidosäure beschrieben. Ferner wurde die Esterification der Brom- und der Oxyterephtalsäure mit Methylalkohol allein und bei Gegenwart von Salzsäure und Schwefelsäure, ferner die Einwirkung von Jodmethyl auf die sauren Kalisalze dieser Säuren, endlich die unvollständige Verseifung der Neutralester untersucht. Hiebei wurden die beiden isomeren Methylestersäuren beider Säuren zum erstenmale dargestellt. Ferner wurden Angaben über den *m*-Oxybenzoesäuremethylester gemacht. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den Wegscheider'schen Regeln über die Veresterung unsymmetrischer Dicarbonsäuren überein. Nur bei der Verseifung des Neutralesters der Oxyterephtalsäure tritt eine (von Wegscheider vorausgesehene) Ausnahme ein. Für die Esterbildung aus Säure und Alkohol allein gelten dieselben Regeln wie für die bei Gegenwart starker Säuren.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln

(II. Mittheilung)

von

Dr. **V. v. Cordier.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

Die Thatsache, dass die Lichtqualität bei der Zersetzung lichtempfindlicher Körper, wie Chlorsilber, eine ganz wesentliche Rolle spielt, ist zuerst von Scheele (1777)[1] erkannt worden, indem er zeigte, dass die Wirkung bei den violetten Strahlen am kräftigsten und schnellsten eintritt, was dann bald darauf Senebier (1782)[2] durch Messungen bestätigte. Zu gleicher Zeit mit diesem Forscher entdeckte Ingenhouss den Einfluss, den das Sonnenlicht auf die Assimilation des Kohlenstoffs im Pflanzenchlorophyll ausübt, ein Problem, das in der Folge viele, wie Draper, Sachs, Pfeffer, Daubeny[3] und mehrere andere beschäftigte, welche denn auch die gelben Lichtstrahlen, also einen ganz anderen Theil des Spectrums wie Scheele bei seinen Versuchen, als bei diesem pflanzenphysiologischen Vorgange am wirksamsten, feststellten. Die Angaben von Scheele und Senebier benützend, dehnte Becquerel[4] Mitte des 19. Jahrhunderts seine Versuche auf verschiedene photographische Stoffe, wie Chlor-, Brom-, Jodsilber, Papier, das mit Kaliumbichromatlösung oder Guajaktinctur getränkt war, aus. Auch er fand bei allen diesen Körpern,

[1] Scheele, Von der Luft und dem Feuer, 72.

[2] Mém. Phys.-Chim. III.

[3] Phil. Trans. 1836, 149.

[4] Ann. de Phys. et Chim. (3), 9, 263, 1843.

Digitized by Google

mit Ausnahme des Kaliumbichromates und bei den vorgängig belichteten Halogensilberverbindungen, die schon durch gelbes und grünes Licht in erhöhtem Maße zersetzt werden, das Maximum der Wirkung im blauen, violetten und dem von Ritter (1801) entdeckten ultravioletten Theil des Spectrums. Der Ort dieses Maximums ist allerdings nicht immer derselbe, sondern zeigt bei verschiedenen Substanzen kleine Verschiebungen.

Darnach wurde angenommen, dass unter gewöhnlichen Umständen die zersetzende Wirkung des Lichtes auf bestimmte Bezirke des Spectrums beschränkt bleibt. Erst H. W. Vogel[1] und J. M. Eder[2] haben bekanntlich gezeigt, wie Substanzen — und namentlich sind dies die Halogensilberverbindungen —, die von gelbem und rothem Lichte wenig oder gar nicht angegriffen werden, bei Anwesenheit von gewissen organischen Farbstoffen durch diese Lichtsorten auch erregbar, also »sensibiliert« werden. Die Untersuchungen über die Sensibilatoren sind so zahlreich, dass an dieser Stelle auf die umfangreiche Literatur in dieser Beziehung bloß hingewiesen werden kann.

Wie aus dieser gedrängten Übersicht hervorgeht, beschränkte man sich bisher darauf, nur die zersetzende Wirkung des Lichtes von verschiedener Wellenlänge zu studieren. Da ich nun vor kurzem Gelegenheit hatte,[3] den die Bildung von Chlorsilber aus seinen Componenten fördernden Einfluss des Lichtes festzustellen, so lag der Gedanke nahe, ob sich nicht bei den verschiedenen Lichtqualitäten Abstufungen in dieser synthetisierenden Wirkung nachweisen ließen. Versuche in dieser Hinsicht sind zwar schon von J. Schramm und J. Zakrzewsky[4] an Benzolkohlenwasserstoffen, die im grünen und gelben Lichte am leichtesten und schnellsten Brom addieren, ausgeführt worden, aber über die Bildung der Halogensilberverbindungen in den verschiedenen Lichtsorten ist bisher noch nichts bekannt.

---

[1] Pogg. Ann., 153, 218, 1874.

[2] Diese Sitzungsberichte, 90, 1097, 1884.

[3] Monatshefte für Chemie, XXI, 184 ff.

[4] Monatshefte für Chemie, VIII, 299 bis 309.

Digitized by Google

Diese Versuche, die den Einfluss von rothem, grünem und violettem Lichte, sowie den der Röntgenstrahlen auf die Aufnahme von Chlor durch metallisches Silber klarlegen sollten, wurden mit dem in der I. Mittheilung[1] beschriebenen Apparate und im wesentlichen auf dieselbe Art ausgeführt. Das Chlor, welches auf die Silberspiralen hier einwirkte, war, wie dort, durch Elektrolyse erzeugt. Es sei an dieser Stelle kurz bemerkt, dass der Apparat zur Erzeugung des elektrolytischen Chlorgases verbessert werden konnte, indem die negative Elektrode von oben in die Salzsäure getaucht und die positive mittels eines im Vacuum mit Paraffin imprägnierten Korkes an Stelle des Stoppels *b* eingesetzt wurde. Eine weitere kleine Abänderung erfuhr die Zusammenstellung dadurch, dass ich statt des Geißler'schen Kali-Apparates einen mit Porzellanschrot beschickten Befeuchtungsthurm einschaltete, der, mit einem Hahntrichter versehen, vor jedem Versuche frisches Wasser über die Schrote zu gießen und so die Salzsäure vollkommener zu entfernen erlaubte. Die U-Röhren mit den Silbernetzrollen waren wieder in schwarzen Holzkästchen im verdunkelten Zimmer vor fremdem Lichte geschützt. Die Rückwand des einen bildete bei den Arbeiten mit farbigem Lichte das betreffende Lichtfilter.

Was nun dieses selbst anbelangt, so verwendete ich für rothes Licht eine rothe Glasplatte, für blaues und violettes eine zehnprocentige ammoniakalische Kupfervitriollösung in 3·5 *cm* dicker Schichte, und schließlich eine trockene oder feuchte, 40 *cm* lange, in einem durch planparallele Glasplatten verschlossenen Durchstrahlungscylinder befindliche Chlorschichte. Die Ausdehnung des Spectrums des durch diese Filter filtrierten Lichtes wurde mit dem Spectroskope ermittelt und ergab sich, nach der Bunsen'schen Scala gemessen, wobei die *D*-Linie auf 50 eingestellt war, wie folgt: Die rothe Glasplatte lässt das Licht zwischen dem 33. und 48., die ammoniakalische Kupfersulfatlösung jenes zwischen dem 119. und 141. und die Chlorschichte jenes zwischen dem rothen Ende des Spectrums und dem 120. Theilstriche der angegebenen Scala hindurch.

[1] Monatshefte für Chemie, XXI, 184 ff.

Digitized by Google

Bei den wie früher ausgeführten Versuchen unterließ ich das Evacuieren der U-Röhren vor jedem Versuche deshalb, weil die Erfahrung lehrte, dass die Chloraufnahme seitens des Silbers sich gleich bleibt, ob dieselben vorher ausgepumpt wurden oder nicht. Die Lichtquelle, die mir hiebei diente, war fast ausschließlich der Auerbrenner. Die in der I. Mittheilung erwähnte Bogenlampe verwandte ich daneben, als die Wirkung verschieden starken Lichtes nach dem Filtrieren durch die beiden Lichtfilter — roth und violett — untersucht wurde.

1. Versuche mit rothem und violettem Lichte.

Die diesbezüglichen Untersuchungen, bei welchen hauptsächlich strömendes Chlor[1] zur Einwirkung kam, lehrten, dass bei Anwendung von rothem Lichte (Versuchsreihe I) von einer Begünstigung der Chloraufnahme durchs Silber, wie es zu erwarten war, absolut nicht gesprochen werden kann, dass es vielmehr den Anschein hat, als ob der früher in der I. Abhandlung des näheren besprochene Reductionsprocess, der neben der Chloraddition im Lichte stets einhergeht, gegenüber der Chloraufnahme überwiegen und diese dadurch vermindern würde. Am besten ersieht man dies aus folgenden Werten für die Zunahmen der Silberspiralen.

Versuchsreihe I. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im rothen Lichte				Im Dunkeln			
	a	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*	*c*	*d*
Nach der 1. Stunde..	0·09	0·05	0·13	0·13	0·07	0·09	0·12	0·15
Nach der 2. Stunde..	0·13	0·05	0·15	0·19	0·12	0·16	0·20	0·31
Nach der 3. Stunde..	0·16	0·08	0·15	0·22	0·17	0·16	0·20	0·36

Im Gegensatze hiezu konnte bei blauem und violettem Lichte (Versuchsreihe II) eine Steigerung des Additionsvorganges zahlenmäßig nachgewiesen werden, obwohl man annehmen muss, dass auch die zersetzende Wirkung dieses

[1] Auf die Gleichmäßigkeit des Chlorstromes in der belichteten und verdunkelten U-Röhre wurde wieder peinlich geachtet.

Digitized by Google

Lichtes im Vergleiche zu dem mit größerer Wellenlänge bedeutender ist.

Versuchsreihe II. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im violetten Lichte				Im Dunkeln			
	a	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*	*c*	*d*
Nach der 1. Stunde..	0·11	0·09	0·38	0·35	0·02	0·04	0·22	0·26
Nach der 2. Stunde..	0·17	0·13	0·49	0·38	0·10	0·07	0·28	0·27
Nach der 3. Stunde..	0·24	0·15	0·56	—	0·10	0·07	0·33	—

Aus den angeführten Daten ist die Tendenz der größeren Chloraufnahme im violetten Lichte leicht zu ersehen, wenn auch die absoluten Werte, sowohl bei den belichteten, als auch bei den verdunkelten Silberspiralen untereinander nicht gut stimmen, was seinen Grund, meiner Meinung nach, nur darin haben kann, dass einmal schon gebrauchte und dann wieder gereinigte, das anderemal aber ganz frische Silbernetzrollen zum Versuche dienten. Wo in der Folge eine solche Inconstanz der Werte auftritt, dürfte sie nur auf diesen Umstand zurückzuführen sein.

Die Zahlen dieser zwei Versuchsreihen lassen außerdem noch den Unterschied zwischen der Chloreinwirkung aufs Silber im rothen und violetten Lichte, respective in der Dunkelheit indirect ganz deutlich erkennen. Um ihn aber auch directe nachweisen zu können, ließ ich bei der folgenden Versuchsreihe III das Chlor gleichzeitig in den beiden Lichtsorten auf die Spiralenpaare wirken.

Versuchsreihe III. Lichtquelle beiderseits Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im violetten Lichte			Im rothen Lichte		
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
Nach der 1. Stunde	0·37	0·22	0·41	0·38	0·14	0·34
Nach der 2. Stunde	0·50	0·36	0·53	0·48	0·24	0·40
Nach der 3. Stunde	0·65	—	—	0·55	—	—

Die Werte für die Zunahmen im violetten Lichte sind auch hier merklich größer wie für diejenigen im rothen. Sie blieben

Digitized by Google

sogar größer, als ich durchs rothe Lichtfilter zu dem einen Spiralenpaare die Strahlen meiner, im Vergleiche zum Auerbrenner, soviel intensiveren 7-Ampèrelampe gehen ließ (Versuchsreihe IV), während das andere, wie vorher, von dem durch die Kupfervitriollösung filtrierte Auerlicht getroffen wurde. Ob das Chlor an den Silbernetzen vorbeiströmte oder, wie beim Versuche IV *b*, unter geringem Überdrucke in Ruhe auf dieselben einwirkte, hatte auf das relative Ergebnis keinen Einfluss. Die absoluten Werte der Chloraufnahme scheinen aber im letzteren Falle durch diese geänderte Versuchsbedingung gesteigerte zu sein.

Versuchsreihe IV.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im violetten Lichte (Lichtquelle Auerbrenner)		Im rothen Lichte (Lichtquelle Bogenlampe)	
	a	*b*	*a*	*b*
Nach der 1. Stunde..	0·27	0·55	0·20	0·26
Nach der 2. Stunde..	0·34	0·65	0·23	0·30
Nach der 3. Stunde..	0·35	—	0·32	—
Nach der 4. Stunde..	0·36	—	0·33	—

Aus den Resultaten dieser vier Versuchsreihen geht hervor, dass, mit den herrschenden Ansichten übereinstimmend, thatsächlich auch hier bei der Reaction zwischen Chlor und Silber das violette Licht die Rolle des »chemisch wirksameren« spielt, während über die synthetisierende Wirkung der rothen Strahlen, wie schon erwähnt, ein negatives Urtheil gefällt werden muss, insoweit eben, bei dem Umstande, dass auf der Wage bloß die Differenz zwischen der additiven und zersetzenden Wirkung des Lichtes bestimmt wird, ein solches Urtheil überhaupt gefällt werden kann.

2. Versuche mit Licht, durch Chlor filtriert.

Der Apparat, der mir bei diesen Versuchen diente, war, wie schon erwähnt, ein 40 *cm* langer, durch planparallele Platten luftdicht verschlossener Glascylinder mit einem Durchmesser von ungefähr 10 *cm*. Das aus Mangansuperoxyd und Salzsäure erzeugte, durch H_2SO_4 gewaschene und dann in

Digitized by Google

einer Waschflasche mit destilliertem Wasser befeuchtete Chlor strömte während des Versuches continuierlich durch diesen Durchstrahlungscylinder, in welchem außerdem zwei Glasschiffchen mit destilliertem Wasser den Gasstrom feucht erhielten. Wegen Raummangels konnte der Chlorentwicklungsapparat, der das Gas für den Cylinder lieferte, nicht auf demselben Platze aufgestellt, sondern es musste das Chlor mittels eines Bleirohres aus einem Nebenzimmer hergeleitet werden. Auf die Dichtigkeit dieser Chlorleitung, sowie auf die Gleichmäßigkeit des Chlorstromes im Durchstrahlungscylinder und auf das vollständige Verdrängen der Luft aus demselben vor jedem Versuche, wurde die größte Sorgfalt verwendet. Gieng nun Auerlicht durch diesen feuchten Chlorstrom und wirkte auf das im elektrolytischen Chlor befindliche Spiralenpaar ein (Versuchsreihe V), so beobachtete ich, analog den beim rothen Lichte gemachten Erfahrungen, nicht nur keine gesteigerte Zunahme, sondern vielmehr, namentlich nach der zweiten Stunde der Einwirkung, eine geringere Chloraufnahme wie im Dunkeln.

Versuchsreihe V. Lichtquelle Auerbrenner. Filter feuchtes Chlor.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte					Im Dunkeln				
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
Nach der 1. Stunde	0·07	0·09	0·28	0·20	0·20	0·07	0·08	0·23	0·32	0·18
Nach der 2. Stunde	0·15	0·17	0·34	0·29	0·20	0·25	0·22	0·34	0·37	0·26
Nach der 3. Stunde	—	0·21	0·35	—	—	—	0·27	0·36	—	—

Dass hiebei nicht vielleicht der zwischen die Silbernetzrollen und die Lichtquelle eingeschaltete Cylinder die Verminderung der Zunahmen im Lichte verursacht, beweist die Versuchsreihe VI, bei der der Durchstrahlungscylinder statt mit feuchtem Chlor mit feuchter Luft gefüllt wurde, alle anderen Versuchsbedingungen aber dieselben blieben.

Versuchsreihe VI. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0·17	0·14
Nach der 2. Stunde.....	0·26	0·20

Digitized by Google

Diese merkwürdige Thatsache, dass nämlich die Silberspiralen in diesem Lichte weniger Chlor addieren wie im Dunkeln, könnte man auf zweierlei Art erklären. Entweder ist die photochemische Wirksamkeit der gelben und grünen Strahlen nicht so groß, dass der simultan mit der Chloraufnahme verlaufende Reductionsvorgang nicht entsprechend überwiegen würde, oder muss angenommen werden, dass das Licht, wenn es eine so verhältnismäßig große Schicht von Chlor schon passiert, und da dieses feucht ist, auch activiert hat, nicht mehr die Fähigkeit besitzt, Chlor zu activieren und dadurch die Chloraufnahme zu begünstigen. Für die letztere Erklärung, die sich später als die zutreffende erwies, sprechen auch die Arbeiten von Bunsen und Roscoë[1] über die Extinction des Lichtes beim Durchgange durch feuchtes Chlor. Diese Verhältnisse sollen später noch Erwähnung finden.

Unter solchen Umständen erschien es von großer Wichtigkeit, das Verhalten des trockenen Chlors als Lichtfilter kennen zu lernen. Deshalb füllte ich nun den Durchstrahlungscylinder, der gut ausgetrocknet worden war, mit Chlor, das durch zwei Waschflaschen mit concentrierter Schwefelsäure, dann durch einen großen Trockenthurm, gefüllt mit Porzellanscherben, strömte, die ich vor jedem Versuche mit frischer, concentrierter Schwefelsäure befeuchtete. Zuletzt wurde die Feuchtigkeit noch im Cylinder selbst durch concentrierte Schwefelsäure, in den beiden Glasschiffchen, entfernt. Auf diese Art glaubte ich die Trocknung des Gasstromes möglichst vollkommen bewirkt zu haben. Mit dem beschriebenen Lichtfilter führte ich die Versuchsreihe VII aus, bei der die übrigen Versuchsbedingungen nicht geändert wurden.

Versuchsreihe VII. Lichtquelle Auerbrenner. Filter trockenes Chlor.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte			Im Dunkeln		
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
Nach der 1. Stunde	0·37	0·25	0·17	0·17	0·12	0·22
Nach der 2. Stunde	0·43	0·33	0·27	0·27	0·18	0·25

[1] Pogg. Ann., 101, 254, 1857.

Digitized by Google

Wie ersichtlich, sind thatsächlich die Zunahmen der Silberspiralen in diesem Lichte viel größer als im Dunkeln und somit auch größer als diejenigen im Lichte der Versuchsreihe V, wo feuchtes Chlor als Lichtfilter diente. Den vermuthlich bestehenden Unterschied zwischen den Wirkungsweisen des durch trockenes und des durch feuchtes Chlor filtrierten Auerlichtes hoffte ich auch durch die Bestimmung der Abnahme der in den beiden Lichtarten chlorierten Silbernetzrollen nachweisen zu können. Wie aber die folgende VIII. Versuchsreihe zeigt, sind die Differenzen bei den Gewichtsverlusten so gering, dass die Annahme, es sei einerlei, in welcher Lichtart vorher chloriert wurde, berechtigt zu sein scheint. Die Abnahme der im Dunkeln chlorierten Silberspiralen ist aber bei nachheriger Belichtung im Kohlensäurestrome jedenfalls größer als der im Lichte chlorierten Silbernetzrollen. Diese Beobachtung stimmt mit der Annahme, dass während des Chlorierens im Lichte auch schon eine Zersetzung stattfindet, überein.

Versuchsreihe VIII. Lichtquelle Auerbrenner.

	Abnahmen im grünen Lichte in Procenten der									
	im grünen Lichte (Filter feuchtes Cl)		im Dunkeln					im grünen Lichte (Filter trockenes Cl)		
	chlorierten Spiralenpaare									
	a[1]	*b*	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*c*	*d*	*e*
Nach der 1. Stunde	0·00	0·06	0·03	0·07	0·00	0·04	0·08	0·02	0·03	0·03
Nach der 2. Stunde	0·00	0·06	0·05	0·09	0·03	0·05	0·08	0·04	0·05	0·03

Besteht dieser eben besprochene Unterschied nun wirklich, so muss jedenfalls ein Feuchtigkeitsgrad des Chlorfilters zu finden sein, bei dessen Herabminderung oder Vergrößerung die Zunahmen in dem einen oder anderen Sinne ausfallen. Um diesen Feuchtigkeitsgrad zu eruieren oder wenigstens in die Nähe desselben zu gelangen, stellte ich mir zunächst eine Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1·780 her und füllte damit sowohl die Schiffchen im Durchstrahlungscylinder, als

[1] Die in dieser Versuchsreihe paarweise mit demselben Buchstaben bezeichneten Spiralenpaare dienten früher zu je einem und demselben Versuche und wurden dabei gleichzeitig im Dunkeln, respective im Lichte chloriert.

Digitized by Google

auch die beiden Waschflaschen und den Trockenthurm. Infolge dessen wurde der Feuchtigkeitsgehalt des Chlorgases um ein Beträchtliches herabgesetzt, da das in dieser Säure enthaltene Wasser bei 16° C. die Tension 0·135 hat, die dem 100. Theile der Tension des Wasserdampfes bei 16° C. (der Temperatur meines Arbeitsraumes) = 13·510 entspricht. Ganz genau konnte dieser Wärmezustand aber nicht eingehalten werden, da die Lichtquelle in unmittelbarer Nähe des Cylinders die Temperatur des Gasstromes in diesen zwischen 16·5° und 18° C. schwanken ließ. Die Versuchsreihe IX, bei der Auerlicht durch Chlor dieses Feuchtigkeitsgrades filtriert wurde, ergab folgende Resultate:

Versuchsreihe IX. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte					Im Dunkeln				
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
Nach der 1. Stunde	0·10	0·13	0·20	0·10	0·18	0·17	0·13	0·18	0·14	0·25
Nach der 2. Stunde	0·20	0·22	0·40	0·16	0·24	0·27	0·22	0·25	0·22	0·34

Die Zunahmen *a* und *b* für grünes Licht stimmen hier mit den für Licht in Versuchsreihe V gefundenen überein, während bei Versuch *c* das Resultat so ausfiel, als ob das Licht durch trockenes Chlor gegangen wäre (vergl. Versuchsreihe VII). Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Schwefelsäure in den Schiffchen nach diesem Versuche, nachdem sie also im ganzen sechs Stunden lang Wasser an den Chlorstrom abgegeben hatte, zeigte denn auch, dass das specifische Gewicht von 1·780 vor Beginn der Versuche auf 1·818, mit ihm der Procentgehalt von H_2SO_4 von 84·50% auf 90·05% gestiegen und daher die Wasserdampftension gesunken war. Bei den Versuchen *d* und *e* wurden die Schiffchen mit der Schwefelsäure weggelassen und nur die Waschflaschen und der Trockenthurm mit Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1·780 frisch beschickt, wonach die Zunahmen im Lichte wieder kleiner wie im Dunkeln, d. h. mit den Werten der Versuchsreihe V übereinstimmend wurden.

Darnach könnte man annehmen, der hundertste Theil der Menge Wasser, die bei 16° C. verdampft, dem Chlor beigemischt, genüge, unter den angegebenen Bedingungen, dem

Digitized by Google

Lichte eine Arbeit aufzuerlegen, so dass es dann keine ähnliche mehr leisten kann. Diese Arbeit hört aber nie auf, sobald strömendes feuchtes Chlor als Filter benützt wird. Anders lägen die Verhältnisse, wenn nur ein gewisses Quantum von Chlor zu activieren, also von Arbeit zu leisten wäre, was den Fall des im Durchstrahlungscylinder ruhenden feuchten Chlors repräsentieren würde.

Nachdem ich den Cylinder mit Chlor und Wasserdampf der Tension 0·135 gefüllt, in ruhendem Zustande, durch Hähne abgesperrt, das Gas zuerst 16 Stunden (Versuchsreihe X *a*) und dann noch eine ganze Nacht (Versuchsreihe X *b*) ununterbrochen mit Auerlicht beleuchtet hatte und darauf die Zunahmen (auch bei ruhendem Gas) bestimmte, erhielt ich im grünen Lichte größere Zunahmen als im Dunkeln.

Versuchsreihe X. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte		Im Dunkeln	
	a	*b*	*a*	*b*
Nach der 1. Stunde.....	0·21	0·19	0·19	0·15
Nach der 2. Stunde.....	0·34	0·31	0·25	0·19

Daraus geht hervor, dass das Chlor im feuchten Zustande durch anhaltende Belichtung so verändert zu werden scheint, dass es dann, gewissermaßen »ermüdet«, die Fähigkeit verliert, die activierende Kraft des Lichtes zu schwächen.

Nach allen diesen Erfahrungen stellte sich das Bedürfnis ein, die Wirkung des Lichtes auf die Silberspiralen bei Anwendung von trockenem Chlor als Lichtfilter zu wiederholen, und so weiteres Versuchsmaterial zu sammeln. Bei diesen Controlversuchen (Versuchsreihe XI) wichen die Resultate merkwürdigerweise von den früheren, unter den gleichen Umständen gefundenen, insoferne ab, als sich diesmal im Dunkeln nicht mehr die kleineren, sondern im Gegentheile die größeren Zunahmen einstellten, ob ich nun die Trockenschiffchen im Durchstrahlungscylinder mit concentrierter Schwefelsäure (Versuch *a* bis *c*) oder mit Phosphorpentoxyd (Versuch *d* bis *g*) gefüllt

Digitized by Google

hatte, ob das Chlor während des Versuches mit dem Phosphorpentoxyd in Berührung kam (Versuch *d*, *f* und *g*), oder schon vorher längere Zeit in Ruhe damit getrocknet wurde (Versuch *e*), und ob schließlich schon gebrauchte und wieder gereinigte (Versuch *a* bis *e*, *g*) oder ganz frische Spiralenpaare (Versuch *f*) zur Verwendung kamen. Erst als ich dieses, auf die bestmöglichste Art getrocknete Chlor unausgesetzt 24, 36 und 48 Stunden belichtet hatte und dann als Lichtfilter benützte (Versuchsreihe XII, *a*, *b*, *c*), traten im Lichte die gesteigerten Zunahmen wieder auf.

Versuchsreihe XI. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte (Filter trockenes Cl)						
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*
Nach der 1. Stunde	0·11	0·17	0·11	0·16	0·13	0·17	0·16
Nach der 2. Stunde	0·11	0·25	0 11	0·17	0·17	0·24	0·16

	Im Dunkeln						
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*
Nach der 1. Stunde	0·16	0·22	0·13	0·16	0·13	0·22	0·20
Nach der 2. Stunde	0·28	0·36	0·21	0·19	0·20	0·29	0·23

Versuchsreihe XII. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte			Im Dunkeln		
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
Nach der 1. Stunde	0·16	0·24	0·16	0·17	0·18	0·13
Nach der 2. Stunde	0·21	0·31	0·21	0·22	0·24	0·19

Da es mir bei allen diesen Versuchen aber hauptsächlich darauf ankam, den Unterschied in der Wirkung des trockenen und feuchten Chlorgases als Lichtfilter nachzuweisen, stellte ich bei der nun folgenden XIII. Versuchsreihe vor jedes Spiralenpaar je einen Durchstrahlungscylinder, die in ihren Dimensionen genau übereinstimmten, und je einen Auerbrenner als Lichtquelle. Den wie früher getrockneten Chlorstrom theilte ich in zwei Theile, die durch einen Hahn voneinander getrennt werden konnten, und von denen der eine ein U-Rohr mit Porzellanschrot und Schwefelsäure passierte und in dem einen Cylinder

Digitized by Google

mit dem in den Schiffchen befindlichen Phosphorpentoxyd in Berührung kam, während der andere durch einen Thurm mit befeuchteten Porzellanscherben streichen musste, um dann im zweiten Durchstrahlungscylinder durch das Wasser in den Schiffchen noch befeuchtet zu werden. Die beiden Stromtheile traten dann in einer gemeinschaftlichen Woulff'schen Flasche unter concentrierter Schwefelsäure aus. Die beiderseitige Stromgeschwindigkeit wurde hier durch Verschieben der Ableitungsröhren reguliert und gleich gehalten.

Versuchsreihe XIII. Lichtquelle beiderseits Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare im grünen Lichte in Procenten bei

	feuchtem Cl-Filter					trockenem Cl-Filter				
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
Nach der 1. Stunde	0·12	0·11	0·07	0·17	—	0·14	0·15	0·10	0·18	—
Nach der 2. Stunde	0·22	0·14	0·16	0·17	0·13	0·21	0·23	0·16	0·22	0·22

Aus den angeführten Zahlen geht ein Unterschied in den Wirkungen der zwei verschiedenen Lichtsorten insoferne hervor, als die Zunahmen der Spiralenpaare bei dem durch trockenes Chlor filtrierten Lichte größer und constanter waren, während sie bei dem durch feuchtes Chlor filtrierten kleiner ausfielen und mehr oder weniger variierten, mag nun das Gas während des Versuches durch den Cylinder geströmt sein oder sich darin in Ruhe befunden haben (Versuch *d*). Diese Verschiedenheit ist umso auffallender, als bei der optischen Untersuchung des Lichtes, das durch trockenes oder feuchtes Chlor gegangen war, die beiden Spectra vollkommen übereinstimmend gefunden wurden.

Um diesen Unterschied eventuell noch deutlicher zu sehen, mischte ich dem feuchten Chlorstrom, bevor er in den Durchstrahlungscylinder gelangte, kleine Mengen von Wasserstoff bei. Infolge der Überlegung, dass das Licht vielleicht eine größere Arbeit zu leisten hätte, wenn es die Wasserstoffmolecüle in Wasserstoffatome, als wie wenn es den Wasserdampf in Wasserstoff- und Hydroxylgruppen zerlegt, um Salzsäure zu bilden, war die Anstellung dieser Versuche (Versuchsreihe XIV) gerechtfertigt. Der Apparat erfuhr dabei bloß

Digitized by Google

die Abänderung, dass der zum Cylinder mit feuchtem Chlor gehende Stromtheil in einer durch Überkleben mit Zinnfolie vor Licht geschützten Woulff'schen Flasche mit Wasserstoff gemischt wurde, den ich in einem Bunsen'schen Entwicklungsapparate durch einen Strom, der in der Minute 0·1 cm^3 Wasserstoff lieferte, erzeugte. Nachdem das Gemisch von Chlor und Wasserstoff den Durchstrahlungscylinder passiert hatte, gelangte es in den von Prof. Emich beschriebenen »Apparat zur Messung der Geschwindigkeit von Gasströmen«,[1] so dass ich bei jedem Versuche das Verhältnis von Wasserstoff zu Chlor und die Änderung desselben während eines Versuches kannte. Im Maximum mischte ich 1·0%, im Minimum 0·3% Wasserstoff dem Chlore bei.

Versuchsreihe XIV. Lichtquelle beiderseits Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare im grünen Lichte in Procenten bei

	feuchtem (Cl+H) Filter					
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
Nach der 1. Stunde	0·14	0·09	0·10	0·13	0·14	0·13
Nach der 2. Stunde	0·28	0·12	0·17	—	—	—

	trockenem Cl-Filter					
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
Nach der 1. Stunde	0·26	0·24	0·23	0·20	0·18	0·17
Nach der 2. Stunde	0·35	0 29	0·32	—	—	—

Gehalt des Cl-Stromes an H während der einzelnen Versuche in Procenten.

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
1. Stunde	0·33–1·00	0·32–0·35	0·60–0·60	0·38–0·40	0·33–0·50	0·66–1·00
2. Stunde	0·50–1·00	0·40–0·60	0·57–0·70	—	—	—

Bei Versuch *d*—*f* ließ ich das filtrierte Licht nur eine Stunde einwirken, da ja durchwegs schon nach dieser ersten Stunde die Differenzen in der Zunahme deutlich zu sehen waren.

Durch alle diese Untersuchungen glaube ich eine genügend große Summe von Material gesammelt zu haben, auf Grund

[1] Monatshefte für Chemie, XIX (1898), 307.

Digitized by Google

dessen man mit einem sehr hohen Grade von Wahrscheinlichkeit einen Unterschied in den Wirkungen des feuchten und trockenen Chlorstromes als Lichtfilter behaupten kann.

Schließlich stellte ich noch eine Versuchsreihe (XV) an, bei der das Auerlicht durch die Durchstrahlungscylinder mit trockener, respective feuchter Luft in Ruhe hindurch die Spiralenpaare traf. Dadurch konnte das Fehlen jedweden Einflusses der Glaswände sowohl, wie auch der Feuchtigkeit auf die Zunahmen der Silbernetzrollen im weißen Lichte festgestellt werden.

Versuchsreihe XV. Lichtquelle beiderseits Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten bei

	feuchtem Luftfilter	trockenem Luftfilter
Nach der 1. Stunde	0·16	0·18
Nach der 2. Stunde	0·22	0·22

3. Versuche mit Röntgenstrahlen.

Behufs Ausführung dieser Versuche wurden die Holzkästchen, in denen sich die U-Röhren mit den Silberspiralen befinden, einerseits mit Aluminium-, anderseits mit Bleiblech überzogen und mit der Erde leitend verbunden. Die Röntgenstrahlen erzeugte ich in einer Röhre von Ernecke durch ein Inductorium von 25 *cm* Schlagweite, mit Wehnelt-Unterbrecher. Gegen ein Dutzend Versuche, während welcher die Durchstrahlung des Aluminiumblechkästchens mit dem Bariumplatincyanürschirm stets geprüft wurde, ergaben Resultate, die absolut keine Constanz aufwiesen. Daher muss angenommen werden, dass die Röntgenstrahlen auf die Reaction zwischen Chlor und Silber keinen nachweisbaren Einfluss ausüben.

Das Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen lässt sich, wie folgt, kurz zusammenfassen:

1. Rothes Licht übt keinen fördernden Einfluss auf das Entstehen von Chlorsilber aus, während blaues und violettes

Digitized by Google

die Bildung desselben begünstigt, obwohl hiebei auch der Reductionsprocess ein gesteigerter ist.

2. Licht, durch eine genügend dicke Chlorschicht filtriert, verhält sich im allgemeinen wie rothes.

3. Zwischen den Wirkungen von Licht, das einerseits durch trockenes, anderseits durch feuchtes Chlor filtriert wird, besteht aber ein wesentlicher Unterschied insoferne, als das erstere die activierende Kraft des weißen Lichtes nicht oder nur wenig, das letztere hingegen in bedeutender Weise schwächt.

4. Dieser Unterschied kann durch Beimengen kleiner Quantitäten von Wasserstoff zum feuchten Chlor noch vergrößert werden.

5. Röntgenstrahlen verhalten sich gegenüber Chlor und Silber so gut wie indifferent.

Ähnliche Versuche mit Brom und Silber sind im Zuge.

Digitized by Google

XVI. SITZUNG VOM 21. JUNI 1900.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. A. Rollett übersendet eine Abhandlung des Herrn Prof. Dr. Oscar Zoth, Assistenten am physiologischen Institute in Graz, welche den Titel führt: »Über die Drehmomente der Augenmuskeln, bezogen auf das rechtwinkelige Coordinatensystem des Drehpunktes«.

Das w. M. Herr Prof. Dr. Guido Goldschmiedt übersendet eine im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit von mag. pharm. Leo Stuchlik: »Über Papaverinol«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Ebner legt eine Arbeit von Herrn stud. med. Albert Aigner in Wien vor, welche den Titel führt: »Über das Epithel im Nebenhoden einiger Säugethiere und seine sekretorische Thätigkeit«.

Herr Dr. J. Holetschek, Adjunct der k. k. Universitäts-Sternwarte in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Über die Unsichtbarkeit von Kometen für den Äquator und für höhere geographische Breiten«.

Das w. M. Herr Hofrath Lieben überreicht eine Arbeit aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien: »Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehratomiger Säuren«, von Rudolf Wegscheider. III. Abhandlung: »Über die Veresterung der 3- und 4-Nitrophtalsäure«, experimentell bearbeitet von Alfred Lipschitz.

Herr Hofrath Lieben überreicht ferner eine in seinem Laboratorium von Herrn F. X. Schmalzhofer ausgeführte

Digitized by Google

Arbeit: »Über die Condensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd«.

Das w. M. Herr Hofrath F. Steindachner überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Fische aus dem Stillen Ocean. Ergebnisse einer Reise nach dem Pacific (Schauinsland, 1896—1897)«.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner legt eine Abhandlung des Herrn Dr. H. Mache vor, betitelt: »Über die Regenbildung«.

Derselbe legt ferner eine Abhandlung des Herrn Dr. Felix M. Exner vor: »Messungen der täglichen Temperaturschwankungen in verschiedenen Tiefen des Wolfgangsees«.

Derselbe legt weiters eine Arbeit des Herrn Dr. H. Benndorf vor, betitelt: »Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektricität. VI. Über die Störungen des normalen atmosphärischen Potentialgefälles durch Bodenerhebungen«.

Das w. M. Herr Prof. G. v. Escherich legt eine Abhandlung von Herrn Prof. Dr. O. Biermann in Brünn vor, betitelt: »Über die Discriminante einer in der Theorie der doppelt periodischen Functionen auftretenden Transformationsgleichung«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Barbera L., Critica del newtonianismo ovvero delle cause dei moti planetarii. Bologna, 1900, 8°.

Digitized by Google

Über die Condensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd

von

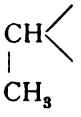
F. X. Schmalzhofer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1900.)

Condensation von Acetaldehyd und Propionaldehyd.

Im Jahre 1886 veröffentlichten Lieben und Zeisel[1] eine Abhandlung über ein Condensationsproduct aus Acetaldehyd mit Propionaldehyd unter Einwirkung von Natriumacetat. Die Verfasser stellen fest, dass auf diesem Wege ein ungesättigter Aldehyd »Tiglinaldehyd« entsteht, und zwar in der Weise, dass der Wasserstoff, der mit CO unmittelbar verbundenen CH_2-Gruppe des Propionaldehydes mit dem Sauerstoffe des Acetaldehydes sich als Wasser abspaltet und durch die Gruppe

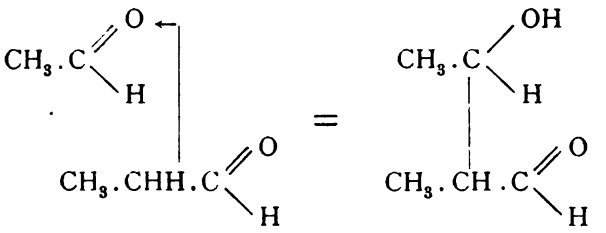


»Äthyliden« ersetzt wird.

Über Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben war mir die Aufgabe gestellt, eine Aldolcondensation zu versuchen, die voraussetzlich so verlaufen würde, dass die doppelte Sauerstoffbindung in der Aldehydgruppe des Acetaldehydes aufgehoben wird, somit eine Anlagerung von Elementen des anderen Aldehydes ermöglicht wird.

[1] Monatshefte für Chemie, 1886.

Digitized by Google



War die Condensation in dieser Weise vor sich gegangen, dann musste das Aldol durch Abgabe eines Moleküles Wasser Tiglinaldehyd geben und wäre dessen Bildung als Beweis für den Verlauf der Reaction aufzufassen.

Den gesuchten Körper, das »gemischte Aldol«, erhielt Ernst Charon[1] auch durch Condensation der beiden genannten Aldehyde unter Einwirkung von Natriumacetat, gibt jedoch von demselben nur an, dass er sich dem Wasserdampfe gegenüber als nicht beständig erwiese und Tiglinaldehyd gegeben habe, ohne nähere Eigenschaften des Körpers zu besprechen.

Das Aldol.

Der erste Condensationsversuch wurde mit einer 20procentigen Lösung von Kaliumcarbonat gemacht, welche zu dem molecularen Aldehydgemenge gegeben wurde. In sehr kurzer Zeit trat heftige Erwärmung ein und im Verlaufe einiger Stunden war eine deutliche Volumscontraction zu bemerken. Es war eine dickflüssige, ölige Schichte entstanden, die gelbe Färbung angenommen hatte. Dieselbe wurde von der wässerigen Schichte mit Äther getrennt, mit Wasser gewaschen, hierauf mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde die Substanz im Vacuum bei 20 *mm* destilliert. Etwa der vierte Theil der ganzen Menge gieng bei 90 bis 95° über, während der übrige Theil einen Siedepunkt von über 115° hatte und sehr zähflüssig geworden war. Die erste Fraction wurde der Elementaranalyse unterzogen und ergab das Resultat:

0·1995 *g* Substanz gaben 0·4270 *g* Kohlensäure und 0·1750 *g* Wasser.

[1] Ann. d. chimie et physique, 1899, December.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_5H_{10}O_2$
C.....	58·39	58·82
H.....	9·72	9·80

Aus der überwiegenden Menge an hochsiedenden Substanzen auf eine zu heftige Einwirkung des Condensationsmittels schließend, machte ich einen weiteren Versuch mit einer concentrierten Lösung von Kaliumbicarbonat.

Die molecularen Mengen der Aldehyde wurden mit Kaliumbicarbonatlösung zusammengebracht und in einem zugeschmolzenen Gefäße — um die Verluste an Ausbeute durch Entweichen von Acetaldehyd möglichst zu verringern — durch sechs Tage hindurch geschüttelt. Die ölige Schicht war alsdann sehr dickflüssig geworden und wurde mit Äther extrahiert. Nach sorgfältiger Trocknung der ätherischen Lösung wurde der Äther abgedunstet und die Substanz im Vacuum destilliert. Nach einem ganz geringen Vorlauf, der Propionaldehyd enthielt, gieng der größte Theil, 80%, als wasserhelle, dickölige Flüssigkeit bei 92° und 20*mm* Druck constant über. Eine ganz geringe Menge zeigte einen Siedepunkt von 100 bis 105° C. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0·2415 *g* Substanz gaben 0·5185 *g* Kohlensäure und 0·2085 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O_2$
C.....	58·55	58·82
H.....	9·60	9·80

Die Ausbeute von ganz reinem Aldol war nach mehrfacher Destillation bei diesem Versuche etwa 57 bis 60% der theoretischen Menge.

Da sich bei der Condensation auch die einfachen Aldole der Componenten gebildet haben dürften, findet die Abweichung von der theoretischen Ausbeute einen Erklärungsgrund.

Digitized by Google

Die bei 92° siedende Substanz zeigt mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung den für die CHO-Gruppe charakteristischen Silberspiegel.

Seinen äußeren Eigenschaften nach ist dieses gemischte Aldol ganz ähnlich mit früher bekannten und liegt auch sein Siedepunkt zwischen denen seiner Componenten Acetaldol 75° bis 80°, Propionaldol 94°.[1]

Das Aldol ist in der 30fachen Menge Wasser, in Alkohol und Äther leicht löslich. Die Ausführung einer Molecular-gewichtsbestimmung des Aldoles übernahm in liebenswürdigster Weise Herr Dr. Leopold Kohn.[2] Er führte dieselbe nach der von ihm veröffentlichten neuen Methode durch und enthielt folgende Resultate:

a) Frisch im Vacuum destilliert[3] und sofort verwendet (dünnflüssig);

Heizdampf Wasser; $t = 100°$, Constante 875 *mm* Paraffinöl:

0·0103 *g* Substanz, 88 *mm* Paraffinöl, $m = 102$.

Heizdampf Xylol; $t = 140°$, Constante 88 *mm* Hg:

0·0312 *g* Substanz, 27 *mm* Hg, $m = 102$.

b) Zähflüssig gewordenes Aldol;

Heizdampf Wasser; $t = 100°$, Constante 875 *mm* Paraffinöl:

0·0188 *g* Substanz, 80 *mm* Paraffinöl, $m = 208$.

Heizdampf Toluol; $t = 110°$, Constante 81·7 *mm* Hg:

I. Bei kurzem Erhitzen:

0·0320 *g* Substanz, 12·7 *mm* Hg, $m = 206·5$;

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1898.

[2] Monatshefte für Chemie, 1899.

[3] Monatshefte für Chemie, 1899. Molecülargröße der Aldole.

Digitized by Google

II. nach viertelstündiger Dauer:

0·0320 *g* Substanz, 25 *mm* Hg, $m = 105$.

Heizdampf Xylol; $t = 140°$, Constante 88 *mm* Hg:

0·0293 *g* Substanz, 25 *mm* Hg, $m = 103$.

Vergleicht man diese Resultate mit dem der empirischen Aldolformel zukommenden Moleculargewichte 102, so ergibt sich, dass dieser Körper, wie andere Aldole, in zwei Formen auftritt, in dünnflüssiger Form monomolecular, in zähflüssiger Form dimolecular. Wie eingangs erwähnt, war es behufs Aufklärung des Condensationsvorganges nunmehr die nächste Aufgabe, zu sehen, ob dieses Aldol durch Wasserabspaltung Tiglinaldehyd liefert. Das Aldol wurde durch mehrere Stunden in Kohlensäureatmosphäre am Rückflusskühler heftig erhitzt. Schon nach einigen Stunden war deutliche Wasserabspaltung bemerkbar. Bei der hierauf vorgenommenen fractionierten Destillation war nur ein ganz geringer Vorlauf, der größte Theil der Flüssigkeit destillierte bei 116 bis 117° C.

Eine Spaltung in die beiden Componenten, Acetaldehyd und Propionaldehyd, fand beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke nicht statt.

Diese Fraction, 116 bis 117°, wurde durch wasserfreies Natriumsulfat getrocknet und nochmals destilliert. Die durchgeführten Analysen zeigen zwar untereinander ziemliche Übereinstimmung, weichen jedoch vom theoretischen Wert um etwa 1 bis 2% im Kohlenstoffe ab.

0·2065 *g* Substanz gaben 0·5260 *g* Kohlensäure und 0·1790 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_5H_8O
C.....	69·48	71·43
H.....	9·58	9·52

Nunmehr wurde die Substanz durch 48 Stunden über Natriumsulfat getrocknet, nochmals destilliert und sogleich der Analyse unterworfen.

Digitized by Google

0·2186 *g* Substanz gaben 0·5680 *g* Kohlensäure und 0·1820 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_5H_8O
C.....	70·8	71·43
H.....	9·23	9·52

Einen ferneren Anhaltspunkt zur Identificierung dieses Körpers bietet die quantitative Bromaddition; 1·5345 *g* Substanz nehmen bis zur dauernden Gelbfärbung 2·7324 *g* Brom auf. Für Tiglinaldehyd würde sich 2·9204 *g* Br berechnen.

Schließlich wurde der präsumptive Tiglinaldehyd noch der Oxydation unterworfen.[1] Zunächst verwendete ich das Verfahren, das Lieben und Zeisel gelegentlich der Oxydation des Methyl-Äthyl-Akroleïns in Anwendung brachten. Die Substanz wurde in einer in spitzem Winkel gebogenen Glasröhre, die eine eingeschmolzene Capillare enthielt, durch mehrere Wochen einem langsamen Sauerstoffstrome ausgesetzt. Nachdem die Flüssigkeit saure Reaction gezeigt, wurde sie in heißem Wasser gelöst, wobei einige Tropfen von unverändertem Aldehyd bemerkbar waren. Die wässerige Lösung wurde mit Thierkohle gereinigt und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdunsten des Äthers blieben einige Krystalle zurück, die einen Schmelzpunkt von 64° C. hatten, während der für Tiglinsäure mit 64·5° angegeben ist.

Bessere Ausbeute lieferte ein zweiter Oxydationsversuch mit Chromatmischung. 5 *g* Tiglinaldehyd wurden in einer gut schließenden Stöpselflasche zusammengebracht mit 6 *g* $K_2Cr_2O_7$, 8 *g* H_2SO_4, 250 *g* H_2O und durch vier Wochen stehen gelassen. Als die Flüssigkeit eine gleichmäßig grüne Farbe angenommen hatte, wurde die entstandene Säure mit Äther ausgezogen und hierauf der Äther langsam abdunsten gelassen. Zurück blieb eine beträchtliche Menge von kleinen, prismatisch-täfeligen Krystallen, die denselben Schmelzpunkt, wie die oben angeführten, zeigten. Eine Elementaranalyse ergab die Zahlen:

[1] Monatshefte für Chemie, 1883.

Digitized by Google

0·2137 *g* Substanz gaben 0·4681 *g* Kohlensäure und 0·1523 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_4$
C.....	59·74	60·00
H.....	7·92	8·00

Nach alledem ist wohl kein Zweifel, dass die durch Oxydation erhaltene Säure Tiglinsäure und das Ausgangsproduct Tiglinaldehyd war.

Acetylderivat vom Aldol.

10 *g* Aldol wurden mit der vierfachen Menge von reinem Essigsäureanhydrid[1] zusammengebracht, hierauf ein Tropfen concentrierter Schwefelsäure zugesetzt. In kurzer Zeit war alles Aldol in Lösung gegangen und nun wurde der Kolben durch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade auf 40 bis 60° erhitzt. Hierauf wurde der ganze Gefäßinhalt im Vacuum destilliert, der Vorlauf enthielt unverbrauchtes Essigsäureanhydrid, der Hauptheil, etwa 8 *g*, gieng zwischen 105° und 110° über, zeigte etwas dicke Consistenz und hatte einen angenehmen esterartigen Geruch.

Um festzustellen, ob die Reaction im Sinne der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_3.CH.CHO \\ | \\ CH_3.CH.OH \end{matrix} + (C_2H_3O)_2O = \begin{matrix} CH_3.CH.CHO \\ / \\ CH(O.CO.CH_3)CH_3 \end{matrix} + HOCOCH_3$$

erfolgt war, machte ich eine Acetylbestimmung nach Wenzel.[2] 0·2560 *g* Acetat wurde verwendet; im Auffangkolben befanden sich 60 *cm*³ zehntelnorm. KOH; verbraucht wurden: 23·4 *cm*³, somit ein Acetylgehalt in 100 Theilen 39·29, theoretisch auf $C_7H_{12}O_3$ gerechnet: 40·7%.

[1] Monatshefte für Chemie, 1898, S. 458, Zd. H. Skraup.

[2] Monatshefte für Chemie, 1897, S. 658.

Digitized by Google

Ferner wurde von diesem Acetylderivate eine Molecular-gewichtsbestimmung nach V. Meyer gemacht. 0·1400 *g* Substanz. Das abgelesene Luftvolum betrug 32·6 cm^3, bei einer Temperatur von 16° C. und 740 Barometerstand ergibt sich die Tension mit 12·298 gerechnet, ein Moleculargewicht 126·007, das auf $C_7H_{12}O_3$ gerechnete wäre 144. Zwar nicht sehr genau, bietet dieser Wert doch genügenden Grund zur Annahme, dass ich es in diesem Falle mit einer monomolecularen Modification zu thun hatte.

Reduction.

Zu diesem Zwecke wandte ich Aluminiumamalgam an, das in die wässerig-alkoholische Lösung des Aldoles eingetragen wurde. Nachdem das Aluminium verbraucht war, wurde die Lösung durch Absaugen von der Thonerde getrennt und das Wasser bei einem verminderten Drucke abdestilliert. Der Kolbenrückstand wurde nun im Vacuum destilliert und zeigte bei 20 *mm* Druck einen Siedepunkt von 112 bis 115°. Bei der hierauf vorgenommenen Destillation unter gewöhnlichem Drucke gieng die Substanz bei 200° unzersetzt über als wasserhelle, ziemlich dickölige Flüssigkeit. Zur Reindarstellung bediente ich mich weiterhin nur der Destillation bei gewöhnlichem Drucke.

Das so erhaltene Product ist in Wasser etwas leichter löslich als das Aldol, leicht auch in Alkohol und Äther. Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

I. 0·2010 *g* Substanz gaben 0·4185 *g* Kohlensäure und 0·2080 *g* Wasser.

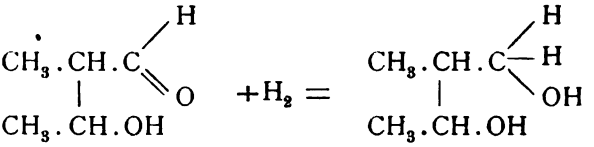
II. 0·1180 *g* Substanz gaben 0·2470 *g* Kohlensäure und 0·1230 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_{12}O_2$
C.....	56·96	57·2	57·4
H.....	11·99	11·6	11·53

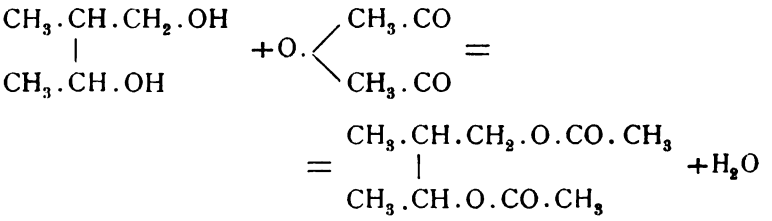
Digitized by Google

Um einen ferneren Anhaltspunkt dafür zu haben, dass die Reduction in folgender Weise



vor sich gegangen, sohin ein β-Glykol entstanden sei, wurde das Acetylderivat hergestellt.

7 *g* Glykol wurden mit 28 *g* Essigsäureanhydrid durch vier Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Bei der nunmehr vorgenommenen fractionierten Destillation im Vacuum gieng mit dem Vorlaufe unverändertes Essigsäureanhydrid über. Die nächste Fraction, bis auf einen geringen Rückstand, zeigte einen Siedepunkt zwischen 110° bis 120° und ergab bei nochmaliger Destillation ein Product, das ganz einheitlich constant bei 107 bis 108° und 18 *mm* Druck übergieng. Der Geruch der Essigsäure war ganz verschwunden und die Flüssigkeit hatte eine ziemlich dicke Consistenz angenommen. Um den Verlauf der Reaction in diesem Sinne aufzuklären,



wurde eine Acetylbestimmung nebst der Elementaranalyse gemacht.

0·2970 *g* Substanz gaben 0·6281 *g* Kohlensäure und 0·2243 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$
C.....	57·25	57·44
H.....	8·34	8·51

Digitized by Google

Die Acetylbestimmung wurde wieder nach dem Verfahren von Wenzel[1] durchgeführt. Zur Verseifung verwendete ich Schwefelsäure, verdünnt im Verhältnisse 2 : 1. In der Vorlage zum Auffangen der Essigsäure wurden 70 cm^3 zehntelnorm. KOH gegeben. Nach Beendigung der Bestimmung wurde der Kolbeninhalt auf 200 cm^3 verdünnt und die nicht abgesättigte Kalilauge mit zehntelnorm. Schwefelsäure zurücktitriert. 15 cm^3 dieser Lösung erforderten nun 1·6 cm^3 zehntelnorm. H_2SO_4. Somit ergibt die Substanzmenge 0·3060 g nach der Formel

$$\frac{(a.b)43}{100q}$$

einen Acetylgehalt von 65·1%, während der theoretische Gehalt 63·3% beträgt. a ist die ursprüngliche Kalilauge auf 200 cm^3 berechnet; b die verbrauchte Menge Schwefelsäure; q das Gewicht der Substanz.

Die Prüfung auf eventuell entstandene schwefelige Säure wurde mit einer zehntelnorm. Jodlösung durchgeführt. Da jedoch auf 15 cm^3 nur 0·1 cm^3 Jodlösung benöthigt wurde, wurde auf diese geringe Menge an schwefeliger Säure in der Rechnung keine Rücksicht genommen. Weiters studierte ich nun die

Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol.

Das Glycol wurde im Einschmelzrohre mit Schwefelsäure, die im Verhältnisse 1 : 20 verdünnt war, durch 8 Stunden hindurch auf 130 bis 140° C. erhitzt. Schon nach kurzer Zeit hatte sich eine dünnflüssige, braune Schichte gebildet und sobald dieselbe keine Zunahme mehr zeigte, wurde das Rohr herausgenommen. Die gebildete braune, etwas nach Kampher riechende Flüssigkeit wurde abgehoben und zunächst mit einer Lösung von Kaliumcarbonat behandelt, um eventuell anhaftende Schwefelsäure zu entfernen, hierauf sorgfältig mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Bei der nunmehr vorgenommenen Destillation unter gewöhnlichem Drucke ergaben sich zwei Hauptfractionen, und

[1] Monatshefte für Chemie, 1897.

Digitized by Google

zwar vom Siedepunkte 90 bis 95° und 180 bis 185°. Letztgenannte Fraction entstand in weitaus größeren Mengen und mag wohl 50% der ganzen Ausbeute betragen. Beide Flüssigkeiten sind sehr leicht beweglich und sehr wenig in Wasser, leicht in Chloroform und Äther löslich. Ein vorgenommener Bromadditionsversuch ließ beide Körper als gesättigt erscheinen. Die niedrigere Fraction 90 bis 95° reduciert stark ammoniakalische Silberlösung und bildet mit Natriumbisulphit die für Aldehyde charakteristische Verbindung. Zunächst wurden nun die beiden Fractionen der Elementaranalyse unterworfen.

1. Vom niedrigsiedenden Producte ergab sich für 0·2360 *g* Substanz an Gehalt an Kohlensäure 0·5959 *g* und an Wasser 0·2480 *g*.

   In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
C.....	68·86	69·7
H.....	11·65	11·63

2. Das höher siedende Product zeigte in einer Substanzmenge von 0·3275 *g* an Kohlensäure 0·8284 *g*, an Wasser 0·3375 *g*.

   In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_5H_{10}O)$
C.....	68·97	69·70
H.....	11·45	11·63

Bei der Fraction 90 bis 95° wurde die Dampfdichte nach Victor Meyer ermittelt.

0·0660 *g* Substanz ergaben ein Volumen der verdrängten Wassermenge 18·2 cm^3. Ein Barometerstand von $B = 756\,mm$, Temperatur = 17° C. und die Tension des Wassers = 14·421 berücksichtigt, ergibt nach

$$D = \frac{S}{0.0{\cdot}001293} \cdot \frac{760(1+0{\cdot}003605\,t}{B-w}$$

einen Wert für D gleich 3·052, sohin ein Moleculargewicht $m = 88{\cdot}11$.

Digitized by Google

Eine von Herrn Dr. Leopold Kohn durchgeführte Molecular-gewichtsbestimmung im luftverdünnten Raume ergab für das höher siedende Product 180 bis 185° $m = 187 \cdot 5$.

Der Gedanke an zwei isomere Oxyde war aus diesen Resultaten naheliegend. Der Umstand jedoch, dass die niedersiedende Fraction Silberlösung reducierte, ließ an die Möglichkeit denken, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol sich ein Aldehyd gebildet habe, den Prof. Lieben als Methyläthylacetaldehyd (durch eine Umlagerung entstehend) auffasst.

Ein solcher Aldehyd[1] ist bekannt und wird sein Siedepunkt bei 90 bis 92° angegeben. Um nun zu sehen, ob das von mir erhaltene Product mit diesem Aldehyde identisch sei, unterwarf ich es einer Oxydation. 5 *g* Aldehyd wurden mit 4·7 *g* H_2SO_4 und 6 *g* $K_2Cr_2O_7$ und 200 *g* H_2O zusammengebracht und durch etwa 4 Wochen stehen gelassen. Nachdem das Product eine einheitlich lichtgrüne Farbe angenommen hatte, wurde es mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und durch längere Zeit im Dampfstrome destilliert. Nachdem alle flüchtige Säure übergetrieben war, versetzte ich das ganze Destillat mit Bariumhydroxyd und schüttelte zugleich mit Äther, um ein eventuell nicht oxydiertes neutrales Product fassen zu können. Jedoch blieb nach dem Abdunsten des Äthers kein Rückstand, so dass sich durch Einwirkung von Schwefelsäure in dieser Fraction kein anderes Product gebildet hat.

Aus dem Barytsalze der entstandenen Säure wurde diese nunmehr durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine wasserhelle Flüssigkeit zurück, die einen deutlichen Geruch nach Essigsäure hatte und bei der Destillation einen Siedepunkt von 175° C. zeigte.

Durch einen unglücklichen Zufall gieng leider die so erhaltene Säure verloren und konnte deshalb nicht weiter untersucht werden. Doch ist es wohl mehr als bloß wahrscheinlich, dass sie Methyläthylessigsäure war und dass daher das der

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., X, 705. — Monatshefte für Chemie, III, 123; VII, 56.

Digitized by Google

Oxydation unterworfene Product der ihr entsprechende Aldehyd ist. Ihm entspricht die empirische Formel $C_5H_{10}O$ und stimmen mit derselben auch die von mir gefundenen Werte für Moleculargewicht und Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff überein.

Das berechnete Moleculargewicht beträgt 86.

Zum Studium der höheren Fraction, die ihrer empirischen Zusammensetzung nach der oben besprochenen gleichkommt, sich von derselben nur dadurch unterscheidet, dass sie keine Aldehydreaction durch Silberspiegel zeigt, wurde dieselbe zunächst mit der vierfachen Menge Wasser in ein Einschmelzrohr gebracht und durch 16 Stunden auf 200° C. erhitzt. Die früher leicht bewegliche Flüssigkeit war dickölig geworden und wurde von der wässerigen Schichte getrennt, getrocknet und bei gewöhnlichem Drucke destilliert. Der Siedepunkt war 200° C. (der Siedepunkt des Glycols) und es schien also durch Einwirkung von Wasser auf das Oxyd sich wieder Glycol zurückgebildet zu haben. Zur Bekräftigung dieser Annahme wurde von dem Producte eine Elementaranalyse gemacht.

0·2745 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5640 *g* Kohlensäure und 0·2800 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Die für das Glycol entsprechenden Zahlen sind
C.....	56·03	57·4
H.....	11·25	11·53

Auch in Bezug auf die Löslichkeit im Wasser stimmt dieses Product mit dem durch Reduction des Aldoles erhaltenen Glycol überein.

Diesem bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol als höher siedende Fraction entstandenen Körper, einem Oxyd, kommt vielleicht folgende Bildungsweise zu:

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2.OH \\ \quad\;\; | \\ CH_3.CH.OH \end{array} \quad \begin{array}{l} OH.CH_2.CH.CH_3 \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad OH.CH.CH_3 \end{array} \quad -2\,H_2O =$$

$$= \begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2-O-CH_2.CH.CH_3 \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ CH_3.CH\text{———}O\text{———}CH.CH_3 \end{array}.$$

Digitized by Google

Oxydation des Glycols.

15 *g* Glycol wurden in $1^1/_2$ *l* Wasser gelöst und hierauf mit der auf zwei Moleküle Sauerstoff berechneten Menge einer 1procentigen Kaliumpermanganatlösung zusammengebracht (bei Zimmertemperatur). Nur sehr langsam entfärbte sich das Gemenge und erst nach etwa 12 Tagen war die rothe Färbung vollständig verschwunden. Die Flüssigkeit sammt dem ausgeschiedenen Braunsteine wurde nunmehr einer Destillation im Wasserdampfstrome unterworfen, um eventuell entstandene flüchtige neutrale Körper auf diesem Wege zu entfernen.

Zu diesem Behufe wurde das erhaltene Destillat durch fortgesetzte Destillation eingeengt und schließlich mit Äther ausgezogen. Nachdem der Äther verdunstet war, blieben nur einige Tropfen eines stechend riechenden, leicht beweglichen Körpers zurück, an welchem durch die Eigenschaft, ammoniakalische Silberlösung zu reducieren, der Aldehydcharakter nachgewiesen erscheint.

Der Destillationsrückstand wurde vom Braunsteine abfiltriert und bis auf ein kleines Volumen eingeengt. Hierauf versetzte ich die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und destillierte wieder den Dampfstrom, um flüchtige, früher als Kalisalze vorhandene, nunmehr freie Säuren zu entfernen. An solchen war nur eine so geringe Menge entstanden, dass ein genauer Nachweis derselben sich als unmöglich herausstellte. Trotz langer Destillation im Wasserdampfe zeigt das übergehende Destillat immer noch schwach saure Reaction, daher anzunehmen ist, dass voraussichtlich entstandene Oxysäure, wenn auch in geringen Mengen, so doch mit Wasserdampf flüchtig ist. Um aus den Destillationsrückständen die freie Oxysäure zu gewinnen, wandte ich den Extractionsapparat nach Schacherl an. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein dickes, etwas gelblich gefärbtes Öl zurück, das stark saure Reaction zeigte. Diese so erhaltene Säure ließ ich nunmehr durch 3 Wochen über Schwefelsäure und Ätzkali im Vacuum stehen. Bei der durchgeführten Analyse stellten sich jedoch weit höhere Werte sowohl im Kohlenstoffgehalte, wie im Wasserstoffgehalte heraus, so dass ich an eine Verunreinigung der Substanz durch

Digitized by Google

anhaftende neutrale Producte dachte. Um diese zu entfernen, stellte ich zunächst das Kalksalz der Säure her, das im Wasser sich als leicht löslich erwies und zog wieder mit Hilfe des Schacherl'schen Extractionsapparates mit Äther aus. Es blieb auch wirklich ein öliger Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers, der nach seiner Löslichkeit im Wasser zu schließen, vom unveränderten Glycol herrühren dürfte. Die Calciumsalzlösung wurde nunmehr eingedampft und auskrystallisieren gelassen. Nachdem ich die Krystalle aus dem Wasser umkrystallisiert hatte, wurden sie im Toluolbade durch einen Tag getrocknet bis zum constanten Gewichte. Von dem so getrockneten und gereinigten Kalksalze verwendete ich 1·0135 *g* zur Analyse. Dasselbe wurde in Wasser gelöst und mit oxalsaurem Ammon versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und gewogen. Es ergab sich an $\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\!\!>\!Ca$ 0·4633 *g*. Hierauf wurde das Calciumoxalat bis zur Gewichtsconstanz geglüht und es ergab einen Wert von 0·2027 *g* CaO. Dem entspricht nun ein Gehalt an Ca 0·1448, in 100 Theilen somit 14·287, während der theoretische Wert sich auf 14·59% stellt.

Die gesuchte Oxysäure, eine α-Methyl-β-Oxybuttersäure,[1] wurde auf dem Wege der Acetessigestersynthese dargestellt und wird als eine bis —20° flüssige, mit Wasserdampf flüchtige Säure beschrieben,[2] die mit Jodwasserstoff auf 110° erhitzt, Methylcrotonsäure (Tiglinsäure) gibt.

Die Oxysäure entsteht auf folgende Weise durch Oxydation des Glycols:

$$\begin{matrix}CH_3.CH.CH_2.OH\\|\\CH_3.CH.OH\end{matrix} + 2O = \begin{matrix}CH_3.CH.COOH\\|\\CH.OH.CH_3\end{matrix} + H_2O.$$

Schon vor der letztangegebenen Untersuchung versuchte ich eine

[1] Annalen der Chemie, 188—229. Rohrbeck, Wislicenus und Pückert, H. 250, 244.

[2] Rücker, Berl. Ber., 10, 1754.

Digitized by Google

Oxydation des Aldoles.

20 *g* Aldol wurden in 1 *l* Wasser gelöst und hierauf die auf 1 Molekül Sauerstoff gerechnete Menge Kaliumpermanganat in neutraler, einprocentiger Lösung zufließen gelassen. Um eine möglichst langsame Einwirkung zu erwirken, wurde das Gefäß, in dem sich die Aldollösung befand, mit Eiswasser gekühlt. Schon nach 24 Stunden war die rothe Farbe vollkommen verschwunden und wurde die Flüssigkeit sammt dem Braunstein einer Destillation mit Wasserdampf unterzogen. Hierauf wurde der Destillationsrückstand vom Braunsteine abfiltriert und bis auf ein kleines Volumen eingeengt. Die durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte eventuell entstandene Oxysäure wurde mit Äther ausgezogen und der Äther abdunsten gelassen. Es blieb jedoch ein nur ganz geringer Rückstand in Form einer braunen Kruste, der eine weitere Untersuchung unmöglich machte. Auch ein Versuch mit feuchtem Silberoxyde führte zu demselben Resultate.

Die mit Wasserdampf flüchtigen neutralen Körper, die bei der Oxydation entstanden sein konnten, suchte ich aus dem Destillate zu gewinnen, indem ich je die ersten Fractionen des Destillates immer neuer Destillation unterwarf. Es gieng schließlich ein lichtgrüngefärbtes Öl über, das sich von der wässerigen Schichte trennen ließ. Dieses war etwa in einer Ausbeute von 10 bis 12 *g* entstanden, wurde abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Die Destillation ergab zwei Fractionen. Die eine mit einem Siedepunkte 80 bis 85° C., die andere 90° bis 95° C. Nur ein ganz geringer Theil gieng bei einer höheren Temperatur über.

In folgendem die Resultate der mit beiden Producten durchgeführten Elementaranalyse.

1. Fraction 80 bis 85°:

0·2805 *g* Substanz gaben 0·6475 *g* Kohlensäure und 0·2590 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

C.....	62·95
H.....	10·26

Digitized by Google

2. Fraction 85—95°:

0·1715 *g* Substanz gaben 0·4190 *g* Kohlensäure und 0·1500 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_4H_8O
C.....	66·64	66·6
H.....	9·2	8·8

Die Entstehung dieses Körpers, eines Methyläthylketons, erklärt sich folgendermaßen. Es entstand aus dem Aldol durch Oxydation zunächst allerdings die gesuchte Oxysäure, die jedoch weiter oxydiert, dieses genannte Keton liefert.

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.CHO \\ \quad | \\ CH_3.CH.OH \end{array} \quad +O = \quad \begin{array}{l} CH_3.CH.COOH \\ \quad | \\ CH.OHCH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.COOH \\ \quad | \\ CH.OH.CH_3 \end{array} \quad +O = \quad \begin{array}{l} CH_3.CH.COOH \\ \quad | \\ CO.CH_3 \end{array} \quad +H_2O$$

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.COOH \\ \quad | \\ CO.CH_3 \end{array} \quad -CO_2 = \quad \begin{array}{l} CH_3.CH_2 \\ \quad | \\ CO.CH_3 \end{array}$$

Für die Annahme einer solchen weitergehenden Oxydation spricht auch der Umstand, dass nicht alles Aldol in Reaction getreten war und die Flüssigkeit nach beendigter Oxydation noch deutlichen Aldolgeruch zeigte. Trotz sorgfältiger Trocknung der ersten Fraction hatte sie immer wieder einen zu hohen Wassergehalt und glaube ich trotz der differierenden Analysen der beiden Fractionen doch nur einen Körper vor mir zu haben. Die theoretisch auf das Methyläthylketon gerechneten Werte sind für

C..... 66·6%,
H..... 8·8

Digitized by Google

dementsprechend die gefundenen Werte für

C..... 66·4%,
H..... 9·2

In der so schwierigen Reinigung dieses Körpers suche ich auch den Erklärungsgrund für die Abweichung im Siedepunkte, der 81° C. betragen sollte. An flüchtigen Säuren, die bei der Oxydation entstanden, wurde Essigsäure und Propionsäure nachgewiesen.

Oximierung des Aldoles.

12 *g* Aldol wurden mit 4 *g* Hydroxylaminchlorhydrat und 6 *g* Soda in wässerig-alkoholischer Lösung zusammengebracht. Durch einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, war der Aldolgeruch verschwunden und die Flüssigkeit hatte lichtgelbe Färbung angenommen. Der Alkohol wurde abdestilliert und das entstandene Product mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand im Vacuum destilliert. Die Hauptmenge gieng constant bei einem Drucke von 20 *mm* bei 150 bis 154° über. Während der ganzen Destillation war deutliche Wasserabspaltung zu bemerken. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

0·2800 *g* Substanz gaben 0·5705 *g* Kohlensäure und 0·2390 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4O_2N$
C.....	55·54	51·28
H.....	9·5	9·40

Nach einer weiteren Destillation im Vacuum war das Resultat der Analyse:

0·2090 *g* Substanz gaben 0·4570 *g* Kohlensäure und 0·1790 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

C..... 59·61,
H..... 9·4

Digitized by Google

Die durchgeführte Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab bei einer Substanzmenge 0·2125 *g* und einem Volumen der verdrängten Kalilauge 22·5 *cm*³ bei 756 *mm* Druck und 18° C. einen Procentgehalt an Stickstoff = 12·17.

Ein zweiter Oximversuch, der ohne jede Erwärmung der Mischung durchgeführt wurde, lieferte trotz Destillation bei einem Drucke von nur 6 *mm*, welches Vacuum durch Anwendung einer Quecksilberluftpumpe erhalten wurde, dieselben Resultate. Im ersten Falle addierte bereits das Rohproduct Brom. Bei der Destillation unter 6 *mm* Druck gieng auch beim zweiten Versuche bei 105 bis 110° ein Product über, das sich ganz analog dem erstbeschriebenen verhielt. War der Körper $C_5H_{11}O_2N$ entstanden, so müsste er folgende Procentzahlen im Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalte aufweisen:

Für Kohlenstoff..... 51·28%,
» Wasserstoff ..... 9·4

während der Gehalt an Stickstoff 11·9% wäre.

Durch die Eigenschaft der Bromaddition ließ sich jedoch der Körper als ungesättigter erkennen und konnte vielleicht ein Oxim des Tiglinaldehydes sein.

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.CHO \\ \quad | \\ \quad CH.OH.CH_3 \end{array} + NH_2 \cdot OH.HCl/Na_2CO_3/2 =$$

$$= \begin{array}{l} CH_3.CH.CH.N.OH \\ \qquad | \\ \qquad CH.OHCH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.CHN.OH \\ \quad | \\ \quad CH.OH.CH_3 \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_3.CH:C.CHNOH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

Die der empirischen Formel C_5H_9ON entsprechenden Procentzahlen sind für

C..... 60·60%,
H..... 9·9
N..... 14·1

die gefundenen Zahlen:

C..... 59·61%,
H..... 9·4
N ..... 12·17

Digitized by Google

Die Bromaddition ergab:

0·5325 *g* Oxim brauchten bis zur dauernden Gelbfärbung 0·8286 *g* Br.

Auf ein Molekül 2Br gerechnet, sollte diese Substanzmenge 0·8579 *g* Brom aufnehmen.

Fasst man die Resultate der Analysen und der Bromaddition zusammen, so ergibt sich, dass der durch Oximierung des Aldoles und darauffolgende Destillation erhaltene Körper hauptsächlich aus dem Oxim des Tiglinaldehydes bestand, dem etwas von dem Oxim des Aldoles beigemischt sein mochte.

Einen Versuch der Condensation möchte ich noch erwähnen, obzwar derselbe noch nicht abgeschlossen ist, nämlich die Einwirkung von alkoholischem Kali in 8procentiger Lösung auf das Moleculargemenge von Acetaldehyd und Propionaldehyd.

In zwei Versuchen, die ich angestellt, und zwar in der Weise, dass ich einmal auf ein Gemenge von 2 Molekülen Propionaldehyd und 1 Molekül Acetaldehyd, im anderen Falle an 2 Molekülen Acetaldehyd und 1 Molekül Propionaldehyd alkoholisches Kali einwirken ließ, erhielt ich folgende Producte: Die entstandene, ziemlich dickölige Schichte durch Äther vom Wasser getrennt, getrocknet und nach Verdunsten des Äthers im Vacuum destilliert, ergab in beiden Fällen drei Fractionen:

Erste Fraction von 50 bis 60°, respective unter 50° im zweiten Falle;
zweite Fraction von 92 bis 98°, sowie eine
dritte Fraction von 125 bis 132° in beiden Fällen.

Letztgenannte Fraction bildete bei beiden Versuchen den weitaus größten Theil der Gesammtmenge. Die niedrigsiedenden Fractionen destillierte ich bei gewöhnlichem Drucke und fand Methyläthylakroleïn im ersten, Crotonaldehyd im zweiten Falle durch ihre Siedepunkte charakterisiert. Die Fraction 2 entspricht dem Aldol.

Zur Untersuchung der Fraction 3 destillierte ich zunächst bei gewöhnlichem Drucke und gieng die Substanz unzersetzt

Digitized by Google

zwischen 198° und 207° über. Dieser Körper addiert Brom und reduciert ammoniakalische Silberlösung nicht.

Zwei Elementaranalysen ergaben nachstehende Resultate.

0·2240 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5960 *g* Kohlensäure und 0·1980 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

C..... 72·5,
H..... 9·82

0·1775 *g* Substanz gaben 0·4750 *g* Kohlensäure und 0·1572 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

C..... 72·6,
H..... 9·84

Ferner führte ich eine Dampfdichtebestimmung dieses Körpers nach Victor Meyer durch.

Substanzmenge ..... 0·1100 *g*,
Volumen der verdrängten Luft.....15·5 cm^3.

Hieraus ergibt sich bei 743 *mm* Luftdruck, 15·8° C. Temperatur und einer Tension von 13·366 eine Dichte von 6·071, somit ein Moleculargewicht von 174·1.

Durch diese Ergebnisse veranlasst, kam ich zu dem Gedanken, dass durch Einwirkung von Kali in alkoholischer Lösung sich zunächst Tiglinaldehyd bildet, der hierauf ein Condensationsproduct im Sinne eines Tiglylalkohol-Tiglinsäureesters bildet. Diesem Körper kämen folgende Zahlen zu:

Ein Gehalt an Kohlenstoff... 71·43%,
Wasserstoff... 9·52

Ferner hätte er ein Moleculargewicht 168, Werte, die mit den von mir gefundenen im guten Einklange stehen. Nun kann ich nur noch das Resultat einer quantitativen Bromaddition anführen, das die Annahme von 4 Br auf ein Molekül des Körpers bestätigt.

Digitized by Google

0·3230 *g* Substanz nehmen bis zur dauernden Rothfärbung 0·5465 *g* Brom auf, die Substanz in Chloroformlösung und Brom langsam unter Eiskühlung zugesetzt. Theoretisch sollte diese Menge 0·6152 *g* Brom addieren, somit ergibt sich eine Differenz von 0·0687 *g*.

In nächster Zeit schon hoffe ich über das Studium dieses Körpers nähere Mittheilungen machen zu können.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Hofrath Lieben für die Unterstützung, die er meiner Arbeit gewidmet, sowie Herrn Prof. Natterer meinen ergebensten Dank zu sagen.

Digitized by Google

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogeu werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerolds Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

Digitized by Google

Digitized by Google

SEP 5 1901

132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIX. BAND. VII. HEFT.

JAHRGANG 1900. — JULI.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 4 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1900.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 7. Heftes Juli 1900 des CIX. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XVII. Sitzung vom 5. Juli 1900: Übersicht 583

Wegscheider R. und *Lipschitz A.*, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. III. Abhandlung: Über die Veresterung der 3- und 4-Nitrophtalsäure 586

Georgievics G., v., Über die Azofarbstoffe aus β-Naphtol und den Monosulfosäuren des α-Naphthylamins. (I. Abhandlung.) (Mit 1 Textfigur) 612

— und *Springer L.*, Über das Verhalten der aus β-Naphtol und den Monosulfosäuren des α-Naphtylamins erzeugten Azofarbstoffe gegen Schafwolle. (II. Abhandlung) 626

Stuchlik L., Über Papaverinol. (Mit 1 Textfigur) 633

Skraup Zd. H., Zur Constitution der Chinaalkaloide. (VI. Mittheilung.) Die Überführung der Cincholoiponsäure in eine stickstofffreie Säure. (Mit 1 Textfigur) 651

Meyer H., Zur Kenntnis der Aminosäuren 685

XVIII. Sitzung vom 12. Juli 1900: Übersicht 721

Bamberger M. und *Vischner E.*, Zur Kenntnis der Überwallungsharze. (VII. Abhandlung) 723

Kirpal A., Über einige Derivate der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure 731

Meyer H., Über stickstoffhaltige Derivate des Cantharidins. (III. Mittheilung über das Cantharidin.) (Mit 1 Textfigur) . 739

Fulda H. L., Über die *p*-Toluylpicolinsäure und ihre Oxydationsproducte 755

Kaufler F., Über den Einfluss der eintretenden Radicale auf die Tautomerie des Phloroglucins 767

Herzig J. und *Theuer F.*, Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. II. Abhandlung: Zur Kenntnis der Äther des Monomethylphloroglucins 781

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIX. BAND. VII. HEFT.

ABTHEILUNG II.b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

SEP 5 1901

XVII. SITZUNG VOM 5. JULI 1900.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. XXI, Heft V (Mai 1900).

Der Secretär Herr Hofrath V. v. Lang legt eine im physikalischen Cabinet der Universität Wien ausgeführte Arbeit von Dr. Anton Lampa vor, welche den Titel führt: »Eine Studie über den Wehnelt'schen Unterbrecher«.

Ferner legt der Secretär folgende von Herrn Prof. J. Herzig eingesandte Arbeiten aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien vor:

I. »Zur Kenntnis der Äther des Monomethylphloroglucins«, von F. Theuer.
II. »Zur Kenntnis der Äther des Dimethylphloroglucins«, von M. Hauser.
III. »Über den Trimethyläther des Phloroglucins«, von H. Kaserer.
IV. »Über den Einfluss der eintretenden Radicale auf die Tautomerie des Phloroglucins«, von F. Kaufler.
V. »Über einige Derivate des Brenzcatechins«, von O. Wisinger.
VI. »Über den Stellungsnachweis im Monomethyläther des Dimethylphloroglucins«, von C. Bosse.

Endlich legt derselbe zwei Arbeiten aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Innsbruck vor, und zwar:

1. »Untersuchungen über permanente Magnete. IV. Bemerkungen über die Abnahme des Momentes«, von Herrn Prof. Ignaz Klemenčič.
2. »Über den Verlauf der Geschwindigkeit eines Projectils in der Nähe der Gewehrmündung«, von Dr. M. Radaković.

Digitized by Google

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Zd. H. Skraup in Graz übersendet eine von ihm im chemischen Institute in Graz ausgeführte Arbeit, betitelt: »Zur Constitution der Chinaalkaloide. VI. Mittheilung: Die Überführung der Cincholoiponsäure in eine stickstoffreie Säure«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Hann übersendet eine Arbeit von Herrn Prof. Dr. Paul Czermak in Innsbruck, betitelt: »Eine neue Beobachtungsmethode für Luftwirbelringe«.

Das w. M. Herr Prof. Dr. Guido Goldschmiedt übersendet zwei im chemischen Institute der k. k. deutschen Universität ausgeführte Arbeiten von Herrn Dr. Hans Meyer:

I. »Zur Kenntnis der Aminosäuren«.
II. »Über stickstoffhaltige Derivate des Cantharidins«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine vorläufige Mittheilung von Herrn Carl Přibram in Graz »Über die photographische Aufnahme der elektrischen Entladungen auf rotierenden Films«.

Das w. M. Herr Hofrath E. v. Mojsisovics überreicht zwei Arbeiten von Herrn Ing. Josef Knett in Karlsbad, welche als XX. und XXI. Mittheilung der Erdbeben-Commission zur Veröffentlichung bestimmt sind und den Titel führen:

I. »Über die Beziehung zwischen Erdbeben und Detonationen«.
II. »Bericht über das Detonationsphänomen im Duppauer Gebirge am 14. August 1899«.

Das c. M. Herr Prof. J. v. Hepperger in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Bahnbestimmung des Bielaschen Kometen auf Grund der Beobachtungen aus dem Jahre 1805«.

Herr k. k. Regierungsrath Prof. Josef Luksch in Fiume übersendet zwei Abhandlungen unter dem Titel:

I. »Physikalische Untersuchungen im Rothen Meere. (Südliche Hälfte.) Expedition S. M. Schiff ‚Pola' 1897 auf 1898«.

Digitized by Google

II. »Untersuchungen über die Transparenz und die Farbe des Seewassers im Mittelländischen, Ägäischen und Rothen Meere während der Expedition S. M. Schiff ‚Pola' 1890 bis 1898«.

Das w. M. Herr Hofrath Franz Steindachner legt eine Abhandlung vor: »Bericht über die herpetologischen Aufsammlungen während der Expedition S. M. Schiff ‚Pola' in das Rothe Meer, nördliche und südliche Hälfte, 1895/96 und 1897/98«.

Ferner überreicht derselbe eine Mittheilung von Herrn Dr. Rudolf Sturany, betitelt: »Diagnosen neuer Gastropoden aus dem Rothen Meere«, als Vorläufer einer Bearbeitung der gesammten von S. M. Schiff »Pola« gefundenen Gastropoden.

Herr Walter Ziegler in Wanghausen übersendet folgende zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität:

1. »Zieglerotypie« (Herstellung von Tiefdruckplatten zu mehrfarbigen Tiefdrucken mit beliebig viel Farbenplatten auf eine bisher ungeübte Art).
2. »Natürlich erzeugte Ornamentelemente«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Stiattesi D. R., Spoglio delle osservazioni sismiche dal 1° Novembre 1898 al 31° Ottobre 1899. (Anno meteorico 1899.) — (Bollettino sismografico dell' osservatorio di Quarto [Firenze].) Borgo S. Lorenzo 1900, 8°.

Digitized by Google

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

III. Abhandlung:

Über die Veresterung der 3- und 4-Nitrophtalsäure

von

Rud. Wegscheider und **Alfred Lipschitz.**

(Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1900.)

A. Experimenteller Theil.[1]

Die zu meinen Versuchen erforderlichen Nitrophtalsäuren habe ich durch Nitrieren von 200 *g* Phtalsäure nach der Vorschrift von O. Miller (A. 208, 224) dargestellt und gereinigt. Da einerseits die Methylester der beiden isomeren Nitrophtalsäuren noch gar nicht bekannt waren, anderseits zu erwarten stand, dass sie einen höheren Schmelzpunkt besitzen und daher leichter krystallisieren würden, als die entsprechenden Äthylester, habe ich die Darstellung der Methylester unternommen und theile im Nachstehenden die dabei gemachten Erfahrungen mit.

α) Esterification der 3-(α)-Nitrophtalsäure.

I. Esterification mit Alkohol und Salzsäure.

Erster Versuch.

10 *g* Säure wurden mit 30 *g* absolutem Methylalkohol gelöst und eine Stunde am Wasserbade mit trockenem Salzsäuregas behandelt, über Nacht stehen gelassen und am anderen Tage mit Wasser versetzt, wobei eine ganz schwache Trübung

[1] Von Alfred Lipschitz.

Digitized by Google

eintrat. Da bei längerem Stehen keine Zunahme der Trübung zu bemerken war, wurde die Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und die etwas concentrierten Ätherauszüge mit sehr verdünnter Kalilauge solange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit deutlich alkalisch reagierte. Diese wurde sodann mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich ein Öl abschied, das nach wenigen Augenblicken besonders beim Schütteln zu einer schwach gelblich gefärbten Krystallmasse erstarrte.

Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdunsten einen minimalen Rückstand, der nicht weiter untersucht werden konnte und vielleicht Neutralester war.

Die angesäuerte Lösung wurde gleichfalls mit Äther ausgeschüttelt, wobei die Krystalle wieder in Lösung giengen, und der Ätherrückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten schied sich ein saurer Ester in schwach gelblich gefärbten, rechteckigen Täfelchen aus, die abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Das Filtrat wurde stark eingeengt und schied beim Stehen noch geringe Mengen der Estersäure, beim vollständigen Eindampfen freie Säure (Schmelzpunkt 210°) aus, die offenbar mit geringen Mengen Estersäure verunreinigt war.

Zur vollständigen Reinigung wurde die Estersäure, welche ich in Übereinstimmung mit der von Wegscheider (Mon. 16, 141) gebrauchten Bezeichnungsweise 3-Nitrophtal-β-Methylestersäure nennen will, noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert und zeigte dann den constanten Schmelzpunkt von 157° bis 158°. Die Ausbeute an saurem Ester betrug 72% der theoretischen.

0·6005 *g* der lufttrockenen Substanz zeigten weder im Vacuum, noch nach dem Trocknen bei 100° einen erheblichen Gewichtsverlust (0·0006 *g*).

Die Analyse der trockenen Substanz ergab die folgenden Werte:

I. 0·1427 *g* Substanz gaben 0·2498 *g* Kohlensäure und 0·0403 *g* Wasser.

II. 0·1932 *g* Substanz gaben 0·1967 *g* Jodsilber nach Zeisel.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(COOH)(COOCH_3)$
	I	II	
C	47·74	—	48·00
H	3·14	—	3·11
OCH_3	—	13·43	13·78

Zweiter Versuch.

5 *g* Säure wurden in 30 *g* absolutem Methylalkohol gelöst, mit trockenem Salzsäuregas in der Kälte gesättigt, sodann aufgekocht und 3 Stunden am Wasserbade mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelt. Während des Erkaltens wurde gleichfalls Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet und die Lösung sodann über Nacht stehen gelassen. Am anderen Tage wurde neuerdings unter Durchleiten von Chlorwasserstoff aufgekocht und die klare Lösung nach dem Erkalten ungefähr mit der vier- bis fünffachen Menge Wasser versetzt. Nach einiger Zeit schied sich ein graugefärbter, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt und in Äther gelöst wurde. Das Filtrat wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, die beiden ätherischen Lösungen mit sehr verdünnter Kalilauge bis zur alkalischen Reaction gewaschen und dann abdestilliert. Es hinterblieb eine geringe Menge unreinen Neutralesters (Schmelzpunkt 63°). Die alkalischen Lösungen wurden mit Salzsäure versetzt und schieden nach einiger Zeit reichliche Mengen der β-Estersäure aus, die abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Aus dem Filtrate wurden durch Ausschütteln mit Äther noch geringe Mengen unreiner β-Estersäure gewonnen. Ausbeute an Neutralester gegen 4%, an β-Estersäure über 80% der theoretischen.

II. Esterification mit Alkohol und Schwefelsäure.

Erster Versuch.

5 *g* Säure wurden in 25 *g* absolutem Methylalkohol gelöst, vorsichtig mit 5 cm^3 concentrierter Schwefelsäure versetzt, sodann 3 Stunden am Wasserbade erhitzt und über Nacht

Digitized by Google

stehen gelassen. Am anderen Tage wurde die klare Lösung mit Wasser versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die etwas concentrierten Ätherauszüge wurden wieder mit sehr verdünnter Kalilauge bis zur alkalischen Reaction gewaschen. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren einen erheblichen Rückstand, der in starkem Methylalkohol gelöst und in der Wärme bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt wurde. Nach längerem Stehen krystallisierte der größte Theil des Neutralesters in schwach gelblich gefärbten, strauchartig verzweigten Krystallaggregaten aus. Schmelzpunkt 67 bis 68°. Auf neuerlichen Wasserzusatz erhält man noch geringe Mengen etwas unreineren Neutralesters (Schmelzpunkt 65°), desgleichen beim vollständigen Eindampfen der Mutterlauge. Aus der alkalischen Lösung konnte durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther nur unreine freie Säure vom Schmelzpunkte 210° bis 212° gewonnen werden. Ausbeute an Neutralester 21% der theoretischen.

Da die schon von O. Miller beobachtete Bildung von Neutralester bei der directen Esterification von V. Meyer (B. 27, III, 3151) bezweifelt wurde mit Hinweis darauf, dass der durch Kohlensäureabspaltung möglicherweise entstandene Nitrobenzoesäureester nahezu denselben Schmelzpunkt zeige, wie der entsprechende Nitrophtalsäureester, und diese Schmelzpunktsgleichheit auch bei dem von mir dargestellten Methylester zutrifft, habe ich den Neutralester wieder verseift und daraus Nitrophtalsäure vom Schmelzpunkte 218° erhalten. Hiedurch ist dargethan, dass die Vermuthung von V. Meyer unzutreffend ist.

Zweiter Versuch.

5 *g* Säure wurden in 50 *g* absolutem Methylalkohol gelöst, langsam mit 20 *g* concentrierter Schwefelsäure versetzt, eine Stunde am Wasserbade erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage wurde Wasser zugesetzt und die Lösung erschöpfend ausgeäthert. Die concentrierten Ätherauszüge wurden wie in den vorhergehenden Versuchen mit sehr verdünnter Kalilauge gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit

Digitized by Google

alkalisch reagierte, und der Äther sodann vollständig abdestilliert. Es hinterblieb eine geringe Menge unreinen Neutralesters. Die alkalische Lösung wurde wieder mit Salzsäure angesäuert und schied nach einiger Zeit reichliche Mengen der β-Estersäure aus, die abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Das Filtrat liefert beim Ausäthern noch geringe Mengen unreiner β-Estersäure. Ausbeute an Neutralester ungefähr 3%, an β-Estersäure 67% der theoretischen.

III. Esterification mit gleichen Theilen Alkohol und Schwefelsäure.

5 *g* bei 100° getrocknete und fein verriebene Säure wurden in eine erkaltete Mischung von 50 cm^3 absolutem Methylalkohol und 50 cm^3 concentrierter Schwefelsäure eingetragen und 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde das Reactionsgemisch mit viel Wasser verdünnt und erschöpfend ausgeäthert. Die concentrierten Ätherauszüge wurden mit sehr verdünnter Kalilauge gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit deutlich alkalisch reagierte. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren keinen merklichen Rückstand. Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mehrmals mit Äther extrahiert. Der Rückstand, welcher nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb, wurde mit Benzol einigemal ausgekocht, um die Estersäure von der freien Säure zu trennen, das Benzol heiß filtriert, stark eingeengt und mit Ligroin gefällt. Die erhaltene Estersäure wurde einmal aus Wasser umkrystallisiert und erwies sich identisch mit der durch Esterification mit Alkohol und Salzsäure gewonnenen β-Estersäure vom Schmelzpunkte 157°. Ausbeute ungefähr 9% der theoretischen.

IV. Esterification des Silbersalzes mit Jodmethyl.

Da sich der Neutralester durch directe Esterification nicht in größeren Quantitäten darstellen ließ, habe ich das nach den Angaben von O. Miller (A. 208, 240) bereitete Silbersalz der Säure mit Jodmethyl behandelt. 20 *g* bei 100° getrocknetes Silbersalz wurden in 35 *g* Benzol vertheilt und durch einen Tropftrichter langsam unter Umschwenken 20 *g* Methyljodid

Digitized by Google

zufließen gelassen. Hierauf wurde das Gemisch eine Stunde am Wasserbade erhitzt und sodann das Benzol und überschüssige Jodmethyl abdestilliert. Der Rückstand wurde mehrmals mit starkem Methylalkohol extrahiert, aus dem der Neutralester nach starkem Einengen der Lösung in schwach gelblich-gefärbten Nadeln krystallisierte. Die Lauge lieferte beim Versetzen mit Wasser noch geringe Mengen des Esters. Der so erhaltene Neutralester wurde wie in Abschnitt II (Versuch 1) durch Lösen in starkem Alkohol und Versetzen mit Wasser bis zur bleibenden Trübung gereinigt und zeigte dann den Schmelzpunkt 67 bis 68°. Ausbeute nahezu quantitativ.

Die Analyse der Substanz ergab folgenden Wert:

0·2577 *g* im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·5034 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(COOCH_3)_2$
OCH_3	25·77	25·94

V. Partielle Verseifung des Neutralesters.

5 *g* Neutralester wurden in 50 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst, mit der für die Bildung von Estersäure berechneten Menge Kalilauge (2·8 cm^3 vom Gehalte 0·4185 *g* im Kubikcentimeter) vorsichtig versetzt und solange am Wasserbade erhitzt, bis die alkalische Reaction verschwunden war (ungefähr 1 Stunde). Nach dem Erkalten wurde das Reactionsgemisch mit Wasser verdünnt, wobei eine leichte Trübung eintrat und sodann mit Äther ausgeschüttelt, um den unverändert gebliebenen Neutralester zu entfernen. Die ausgeschüttelte Lösung wurde dann mit Salzsäure angesäuert und schied nach einiger Zeit kleine Krystalle aus, die sich schon durch den Habitus von der früher erhaltenen Estersäure unterschieden. Die Krystalle wurden abgesaugt, das Filtrat erschöpfend ausgeäthert und sowohl der Ätherrückstand, als auch die abgesaugten Krystalle zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 75% der theoretischen.

Digitized by Google

0·6030 *g* lufttrockene Substanz zeigte nach 20stündigem Stehen im Vacuum nur 0·0032 *g* Gewichtsverlust und wurde daher bei 100° getrocknet.

0·4995 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0368 *g* an Gewicht.

Berechnet für 1 Molekül Wasser . . . 0·0370 *g*.

Die krystallwasserfreie Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 144 bis 145°, während sie im wasserhältigen Zustande bei raschem Erhitzen noch unter 100° schmilzt.

0·3005 *g* krystallwasserfreier Substanz gab 0·3137 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_3NO_2(COOH)(COOCH_3)$	Gefunden
OCH_3	13·78	13·77

Die Estersäure vom Schmelzpunkte 144 bis 145° nenne ich 3-Nitrophtal-α-Methylestersäure.

VI. Esterification des Anhydrides mit Alkohol.

Da sich weder in der Arbeit von Miller, noch in einer anderen diesbezüglichen Abhandlung eine Angabe über die Darstellung des Anhydrids der 3-Nitrophtalsäure fand, habe ich versucht, dasselbe durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen (220°) darzustellen, habe aber auch im Kohlensäurestrome immer nur eine braungefärbte, mit Zersetzungsproducten verunreinigte Schmelze erhalten, welche den Geruch von Stickstoffdioxyd und bitteren Mandeln besaß.

Ich versuchte daher, das Anhydrid durch Einwirkung von Acetylchlorid darzustellen.

5 *g* bei 100° getrocknete und fein zerriebene Säure wurden mit 100 *g* Acetylchlorid solange am Wasserbade erhitzt, bis nahezu alles in Lösung gegangen war. Die erkaltete Lösung wurde sodann rasch über Glaswolle filtriert und ungefähr auf ein Fünftel des Volumens eingeengt. Die erkaltete Lösung scheidet nach einiger Zeit das Anhydrid in blassgelb gefärbten

Digitized by Google

Nadeln aus, die rasch abgesaugt und mit sehr wenig absolutem Alkohol und Äther gewaschen wurden. Das Anhydrid wurde sodann zwischen Filtrierpapier abgepresst, fein zerrieben und bei 100° getrocknet. Es lässt sich aus wasserfreiem Benzol umkrystallisieren und zeigt einen Schmelzpunkt von 162°, der mit dem angegebenen (B. 15, 1127) von 163 bis 164° nahezu übereinstimmt. Ausbeute 60 bis 70% der theoretischen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die folgenden Werte:

I. 0·1608 *g* Substanz gaben 0·0213 *g* Wasser und 0·2913 *g* Kohlensäure.

II. 0·1862 *g* Substanz gaben 0·0269 *g* Wasser und 0·3377 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(C_2O_3)$
	I	II	
C	49·41	49·46	49·74
H	1·58	1·60	1·55

5 *g* des so bereiteten Anhydrids wurden in 100 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst und ungefähr 2 Stunden am Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde der größte Theil des Alkoholes abdestilliert und die concentrierte Lösung nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Es schied sich die auch bei der partiellen Verseifung erhaltene α-Estersäure aus, die abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert, den richtigen Schmelzpunkt von 144° zeigte. Die Laugen liefern durch Ausäthern noch geringe Mengen der α-Estersäure. Ausbeute über 90% der theoretischen.

VII. Esterification des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl.

3 *g* Säure wurden in wenig Wasser vertheilt und mit 20·3 cm^3 Kalilauge vom Gehalte 0·0785 *g* im Kubikcentimeter genau neutralisiert, wobei vollständige Lösung eintrat. Sodann wurden neuerdings 3 *g* Säure hinzugefügt und unter schwachem Erwärmen gelöst. Die so erhaltene klare Lösung wurde stark eingeengt und schied beim Erkalten nach einiger Zeit das saure Kalisalz in feinen langen, seidenglänzenden Nadeln aus, die

Digitized by Google

abgesaugt und mit sehr wenig Wasser und starkem Alkohol nachgewaschen wurden. Durch neuerliche Concentration der Laugen erhält man weitere Mengen des sauren Kalisalzes.

Krystallwasserbestimmung.

0·4276 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0417 *g* Wasser.

Bei weiterem Erhitzen auf 125 und 160° zeigte sich keine merkliche Gewichtsabnahme.

Berechnet für $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser . . 0·0418 *g* Gewichtsverlust;
gefunden . . . . . 0·0417 *g*.

0·2364 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0830 *g* Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(COOH)(COOK)$	Gefunden
K	15·67	15·74

6 *g* trockenes Kalisalz (entsprechend 5 *g* Säure) wurden fein verrieben, mit 30 cm^3 absolutem Methylalkohol übergossen, mit 10 *g* Jodmethyl versetzt und 20 Stunden mit Rückflußkühler am Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsgemisch mit Wasser versetzt, bis Lösung des unveränderten Kalisalzes und des gebildeten Jodkaliums eingetreten war. Die etwas trübe Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Äther mehrmals extrahiert. Die concentrierten Ätherauszüge, welche durch freies Jod schwach gefärbt waren, wurden mit sehr verdünnter schwefeliger Säure entfärbt und der Rückstand, welcher nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb, wurde mehrmals mit Benzol ausgekocht. Die Benzolauszüge wurden noch heiß filtriert und stark abdestilliert. Beim Erkalten scheidet sich eine geringe Menge der α-Estersäure vom Schmelzpunkte 144° aus, deren vollständige Ausscheidung durch Zusatz von Ligroin beschleunigt werden kann. Ausbeute etwas über 2% der theoretischen.

Digitized by Google

VIII. Esterification mit Alkohol im Rohre.

5 *g* Säure wurden im Einschmelzrohre mit 30 cm^3 absolutem Methylalkohole 8 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt mit Alkohol herausgespült und bis zur Trockene abdestilliert. Der fein zerriebene Rückstand wurde sodann mehrmals mit Benzol ausgekocht, das Benzol heiß filtriert und stark abdestilliert. Beim Erkalten scheidet sich die α-Estersäure vom Schmelzpunkte 144° aus. Aus den Laugen erhält man durch Fällen mit Petroläther noch geringe Mengen der α-Estersäure, die wie früher aus Wasser umkrystallisiert wurde. Ausbeute ungefähr 13% der theoretischen.

IX. Constitution der Estersäuren.

Um die Constitution der beiden isomeren Estersäuren zu ermitteln, habe ich ihre Reactionen mit einigen Metallsalzen und die der *o*- und *m*-Nitrobenzoesäure mit einander verglichen und außerdem versucht, von den Silbersalzen der beiden Nitrophtalestersäuren durch Abspaltung von Kohlensäure zu Nitrobenzoesäureestern zu gelangen und aus diesen durch Verseifung die gut bekannten Nitrobenzoesäuren darzustellen.

Die zu den Fällungen mit Metallsalzen verwendeten äquivalenten Lösungen waren ungefähr einprocentig und enthielten in 100 cm^3 Wasser je 0·632 *g* der wasserfreien Phtalsäuren, je 1 *g* der käuflichen Nitrobenzoesäuren und je 1·347 *g* der Estersäuren, welche mit der berechneten Menge Ammoniak genau neutralisiert worden waren. Untersucht wurden die Reactionen mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, neutralem Bleiacetat, Eisenchlorid, Kupfersulfat, Eisenvitriol, Alaun, Zinkvitriol, Baryumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat, von denen jedoch die drei letztgenannten überhaupt keine Fällung ergaben. Zinksulfat gab nur mit *p*-Nitrobenzoesäure eine leichte Trübung.

Aus den Reactionen mit den anderen Salzen lassen sich, wie die nachstehende Tabelle zeigt, zwar Anhaltspunkte zur Unterscheidung der beiden Estersäuren, aber nur in geringem Maße zur Ermittelung der Constitution gewinnen.

Ich theile im folgenden zugleich die analogen, auf die 4-Nitrophtalsäure bezüglichen Beobachtungen mit.

Digitized by Google

	o-Nitrobenzoesäure	*m*-Nitrobenzoesäure	3-Nitrophtal-β-Methylestersäure	3-Nitrophtal-α-Methylestersäure
$AgNO_3$	Keine Fällung	Sofort schwacher Niederschlag. Nach einiger Zeit stärker werdend	Keine Fällung	Keine Fällung
$HgCl_2$	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung
$Pb(O_2H_3C_2)_2$	Sehr schwache Trübung	Beim ersten Tropfen starker Niederschlag. Im Überschusse löslich	Keine Fällung	Beim ersten Tropfen starker Niederschlag. Im Überschusse leicht löslich
Fe_2Cl_6	Beim ersten Tropfen deutliche Trübung	Beim ersten Tropfen deutliche Trübung	Keine Fällung. Nach längerem Stehen sehr schwache Trübung	Beim ersten Tropfen deutliche Trübung
$CuSO_4$	Keine Fällung. Bei längerem Stehen sehr schwache Trübung	Starker Niederschlag. Grob krystallinisch	Keine Fällung	Keine Fällung
$FeSO_4$	Sehr schwache Trübung	Ganz leichte Trübung	Keine Fällung	Sehr schwache Trübung
$KAl(SO_4)_2$	Keine Fällung	Leichte Trübung; nach einiger Zeit stärker werdend	Keine Fällung	Keine Fällung. Nach einiger Zeit leichte Trübung

Digitized by Google

	p-Nitrobenzoesäure	4 Nitrophtalmethylestersäure	3-Nitrophtalsäure	4-Nitrophtalsäure
$AgNO_3$	Beim ersten Tropfen deutlicher Niederschlag	Keine Fällung	Beim ersten Tropfen Trübung, die wieder verschwindet. Mit Überschuss bleibender Niederschlag	Beim ersten Tropfen Trübung, die beim Schütteln verschwindet. Mit Überschuss bleibender Niederschlag
$HgCl_2$	Keine Fällung. Bei längerem Stehen leichte Trübung	Keine Fällung	Nach längerer Zeit leichte Trübung	Nach langem Stehen ganz schwache Trübung
$(C_2H_3O_2)_2Pb$	Beim ersten Tropfen starker Niederschlag. Im Überschusse löslich	Beim ersten Tropfen starker Niederschlag. Im Überschusse schwer löslich	Beim ersten Tropfen starker Niederschlag. Im Überschusse löslich	Beim ersten Tropfen Niederschlag. Im Überschusse unlöslich
Fe_2Cl_6	Beim ersten Tropfen deutliche Trübung. Vielleicht etwas schwächer als bei *o*- und *m*-Säure	Beim ersten Tropfen deutliche Trübung	Kaum merkbare Trübung	Kaum merkbare Trübung
$CuSO_4$	Starker Niederschlag. Fein krystallinisch	Keine Fällung	Keine Fällung. Bei längerem Stehen sehr schwache Trübung	Keine Fällung
$FeSO_4$	Sehr leichte Trübung	Keine Fällung	Sehr leichte Trübung	Sehr leichte Trübung
$KAl(SO_4)_2$	Sofort starke Trübung. In der Wärme leicht löslich	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung

Digitized by Google

Zur Unterscheidung der α- und β-Estersäure kann die Reaction mit Bleizucker, Eisenchlorid und eventuell mit Alaun dienen. Das Verhalten gegen Bleiacetat und Alaun deutet darauf hin, dass die 3-Nitrophtal-α-Methylestersäure der *m*-Nitrobenzoesäure, die β-Estersäure der *o*-Nitrobenzoesäure analog ist. Das steht im Einklange mit den im folgenden aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Constitutionsformeln.

Darstellung der Silbersalze.

Die Silbersalze der beiden Estersäuren habe ich in gleicher Weise hergestellt. Die fein verriebenen Estersäuren wurden genau in der berechneten Menge verdünnten Ammoniaks in der Kälte gelöst und mit einer concentrierten Silbernitratlösung, welche einen geringen Überschuss über die berechnete Menge Silbernitrat enthielt, gefällt. In beiden Fällen schied sich nach ganz kurzer Zeit ein reichlicher Niederschlag aus, der nach einigen Stunden abgesaugt und mit sehr wenig Wasser und starkem Alkohol nachgewaschen wurde. Aus den Laugen konnten beim Einengen noch erhebliche Mengen der Silbersalze gewonnen werden, die unrein und grau gefärbt waren, einer weiteren Reinigung jedoch nicht unterzogen wurden. Die Silbersalze wurden bei 100° getrocknet und lassen sich dann ohne merkliche Veränderung in verschlossenen Gefäßen auch am Lichte einige Zeit aufbewahren. Das Silbersalz der β-Estersäure fällt krystallinisch, das der α-Estersäure flockig aus. Letzteres wird im trockenen Zustande beim Reiben stark elektrisch.

I. 0·3205 *g* bei 100° getrocknetes Silbersalz der β-Estersäure gaben beim vorsichtigen Zersetzen in einem weiten Porzellantiegel 0·1045 *g* metallisches Silber.

II. 0·3263 *g* des Silbersalzes der α-Estersäure gaben 0·1058 *g* metallisches Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(COOCH_3)(COOAg)$
	I.	II.	
Ag	32·60	32·42	32·53

Digitized by Google

Zersetzung der Silbersalze.

Je 1 *g* der Silbersalze wurde in einem weiten Glasröhrchen unter Durchsaugen eines mäßigen Luftstromes, der durch Kalilauge von Kohlensäure befreit war, im Paraffinbade vorsichtig erhitzt. Die Zersetzungsproducte wurden in Barytwasser geleitet, um das Auftreten von Kohlensäure beobachten zu können. Bei dem Silbersalze der β-Estersäure trat ungefähr bei 200° bis 210° Zersetzung, bei 220° Verpuffung ein. Die Zersetzungstemperatur des anderen Silbersalzes liegt 30 bis 40° höher.

Die Silbersalze wurden einige Zeit auf der Zersetzungstemperatur erhalten, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hatte. Der Rückstand im Glasröhrchen wurde nach dem Erkalten mit starkem Alkohol extrahiert und mit dem vorgelegten Barytwasser, welches durch überdestillierte Producte gelb gefärbt war, unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge in der Hitze verseift. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsgemisch mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ nach dem Abdestillieren ein dunkelbraunes Öl, das in wenig Wasser vertheilt und erwärmt wurde. Die gelb gefärbte Flüssigkeit wurde noch heiß von den harzigen Bestandtheilen abfiltriert und schied beim Erkalten ölige Tröpfchen aus, welche bald krystallinisch erstarrten.

Die so erhaltene Krystallmasse wurde abgesaugt und durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. Sie zeigte in beiden Fällen einen nur um etwa 2° niedrigeren Schmelzpunkt als die *m*-Nitrobenzoesäure (Schmelzpunkt 140 bis 141°) und erwies sich mit ihr identisch. Eine ähnliche Umlagerung hat Wegscheider bei der α- und β-Hemipinestersäure beobachtet, die beide durch Abspaltung von Carboxyl und Verseifung in die Veratrumsäure übergehen (Mon. 16, 104).

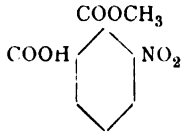
Constitution auf Grund der Leitfähigkeit.

Einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution der Estersäuren bietet die von Prof. Wegscheider ausgeführte Bestimmung der Leitfähigkeit derselben.

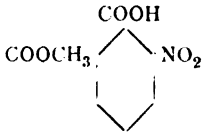
Die Constante der β-Estersäure ist ungefähr $K = 1 \cdot 5$, die der α-Estersäure ungefähr $K = 0 \cdot 2$. Somit ist anzunehmen,

Digitized by Google

dass in der β-Estersäure das freie Carboxyl der Nitrogruppe benachbart ist, in der α-Estersäure das esterificierte. Die Constitutionsformeln sind daher:



α-Estersäure
Schmelzpunkt 144°



β-Estersäure
Schmelzpunkt 157°

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass bei der 3-Nitrophtalsäure ebenso wie bei der Hemipinsäure nur die α-Estersäure mit Krystallwasser erhalten wurde. Das steht mit einer von Wegscheider vermuthungsweise geäußerten Anschauung (Mon. 16, 139) in Übereinstimmung, der zufolge die Krystallwasserbindung an das Vorhandensein eines freien mit Salzsäure und Alkohol leicht reagierenden Carboxyls gebunden ist. Doch bedarf diese Frage selbstverständlich noch weiterer Prüfung.

β) Esterification der 4- (β-) Nitrophtalsäure

I. Esterification mit Alkohol und Salzsäure.

Erster Versuch.

5 *g* Säure wurden in 50 *cm*³ absolutem Methylalkohol gelöst, in der Kälte mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, aufgekocht und 2 Stunden unter Durchleiten von gasförmiger Salzsäure am Wasserbade erhitzt. Während des Erkaltens wurde gleichfalls Salzsäuregas durchgeleitet. Am anderen Tage wurde das Reactionsgemisch mit Wasser versetzt, wobei reichliche Krystallausscheidung eintritt. Die Krystalle wurden abgesaugt, die Laugen ausgeäthert und sowohl der Ätherrückstand, als auch die zuerst erhaltene Krystallmasse aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so reinen Neutralester vom Schmelzpunkte 65 bis 66° in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Analyse desselben ergab folgenden Wert:

0·2810 *g* im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·5505 *g* Jodsilber nach Zeisel.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3NO_2(COOCH_3)_2$
OCH_3	25·84	25·94

Zweiter Versuch.

5 *g* Säure wurden in 50 *cm*³ absolutem Methylalkohol gelöst, mit 5 *cm*³ bei Zimmertemperatur mit Salzsäuregas gesättigtem, absoluten Methylalkohol versetzt und zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am dritten Tage wurde die Lösung mit Wasser versetzt, wobei sich ein gelblichgefärbtes Öl ausschied, das selbst nach längerem Stehen nicht erstarrte. Deshalb wurde die ganze Flüssigkeitsmenge mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt und der Äther mit mäßig starker Sodalösung gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit deutlich alkalisch reagierte. Der Äther lieferte beim Abdestillieren ungefähr 18% der theoretischen Menge an Neutralester, während die Sodalösung beim Ansäuern mit Salzsäure neuerdings ein gelblichgefärbtes Öl ausschied, das nicht erstarrte. Am dritten Tage fanden sich auf der Flüssigkeitsoberfläche kleine, feste Partikelchen, die in das Öl gebracht, dasselbe über Nacht zu einem weißen, festen Kuchen erstarren ließen, der aus Benzol umkrystallisiert werden konnte. Schmelzpunkt 129°. Ausbeute über 60% der theoretischen. Die Hauptmenge der so erhaltenen Estersäure wurde in heißem Wasser gelöst und das beim Erkalten sich ausscheidende Öl erstarrte nach dem Impfen mit einer Spur der zurückbehaltenen festen Substanz beim Schütteln zu einem weißen Krystallbrei, der, wie die Analyse zeigte, reine Estersäure war.

0·3720 *g* lufttrockene Substanz verloren im Vacuum 0·0269 *g* Wasser und beim darauffolgenden Trocknen bei 100° 0·0003 *g*.

Für 1 Molekül Krystallwasser

berechnet..... 0·0275 *g* Gewichtsverlust;
gefunden ..... 0·0272 *g*.

0·2828 *g* wasserfreie Substanz gaben 0·2926 *g* Jodsilber nach Zeisel.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(COOH)(COOCH_3)$
OCH_3.....	13·65	13·78

II. Esterification mit Alkohol und Schwefelsäure.

5 *g* Säure wurden in 20 *cm*³ absolutem Methylalkohol gelöst, vorsichtig mit 5 *g* concentrierter Schwefelsäure versetzt und 2 Stunden am Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die klare Lösung mit Wasser versetzt, der ausgeschiedene weiße Krystallbrei abgesaugt, die Laugen mehrmals ausgeäthert und der Ätherrückstand, sowie die zuerst erhaltene Menge Neutralester wie früher aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so den Neutralester in feinen, weißen Nadeln in nahezu quantitativer Ausbeute (Schmelzpunkt 65 bis 66°).

III. Esterification mit gleichen Theilen Alkohol und Schwefelsäure.

Erster Versuch.

5 *g* bei 100° getrocknete und fein verriebene Säure wurden in eine erkaltete Mischung von 50 *cm*³ absolutem Methylalkohol und 50 *cm*³ concentrierter Schwefelsäure eingetragen und fünf Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Schon nach dem zweiten Tage war vollständige Lösung eingetreten. Am fünften Tage wurde mit viel Wasser verdünnt, wobei reichliche Krystallabscheidung eintrat. Die Krystalle wurden abgesaugt und das Filtrat mehrmals ausgeäthert. Der ölige Ätherrückstand, welcher nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte, wurde ebenso wie die zuerst erhaltene Krystallmasse aus mäßig starkem Alkohol umkrystallisiert; beide Partien erwiesen sich als Neutralester. Ausbeute nahezu quantitativ.

Zweiter Versuch.

Der Versuch wurde mit denselben Mengenverhältnissen wiederholt, die Einwirkungsdauer jedoch auf 18 Stunden beschränkt. Beim Versetzen mit Wasser gieng der ungelöst gebliebene Theil in Lösung und nach kurzer Zeit trat wie

Digitized by Google

früher Krystallabscheidung ein. Die Krystalle wurden abgesaugt und erwiesen sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol als reiner Neutralester. Das Filtrat wurde erschöpfend ausgeäthert und der Ätherrückstand mit Benzol mehrmals ausgekocht. Der im Benzol unlösliche Theil erwies sich als nahezu reine Säure, während die Benzollösung beim Concentrieren und Fällen mit Petroläther noch geringe Mengen Neutralester, aber keine Estersäure lieferte. Ausbeute an Neutralester 53% der theoretischen.

IV. Partielle Verseifung des Neutralesters.

5 *g* Neutralester wurden in 50 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst, mit der für die Bildung von Estersäure berechneten Menge Kalilauge (4·6 cm^3 vom Gehalte 0·2550 im Kubikcentimeter) versetzt und solange am Wasserbade erhitzt, bis die alkalische Reaction verschwunden war (ungefähr eine Stunde). Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, um unveränderten Neutralester zu entfernen. Dann wurde die Lösung mit Salzsäure versetzt, wobei sich ein Öl ausschied, welches zusammen mit der Lösung mit Äther extrahiert wurde. Der Rückstand, welcher nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb, wurde mehrmals mit Benzol ausgekocht, das Benzol heiß filtriert und stark concentriert. Bei längerem Stehen und Fällen mit Ligroin schied sich eine Estersäure aus, die in heißem Wasser gelöst, beim Erkalten ölig ausfiel und durch Impfen mit der früher erhaltenen Estersäure beim Umschütteln zu einem weißen Krystallbrei erstarrte. Sie besaß den Schmelzpunkt 129° und erwies sich identisch mit der durch directe Esterification erhaltenen Estersäure. Im krystallwasserhältigen Zustande schmilzt sie, besonders bei raschem Erhitzen, noch unter 100°. Ausbeute 46% der theoretischen.

V. Esterification mit Alkohol im Rohre.

5 *g* Säure wurden mit 30 cm^3 absolutem Methylalkohol im Einschmelzrohre 10 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt mit Alkohol herausgespült und der Alkohol nahezu vollständig abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde in Benzol gelöst und die Lösung etwas

Digitized by Google

concentriert. Schon nach ganz kurzer Zeit trat Krystallausscheidung ein. Die Krystallmasse wurde abgesaugt und erwies sich als nahezu reine Säure. Nun wurde das Filtrat stärker concentriert und schied beim Stehen über Nacht Estersäure vom Schmelzpunkte 129° aus, deren Abscheidung durch Fällen der Lauge mit Ligroin vervollständigt wurde. Ausbeute 82% der theoretischen.

VI. Esterification des Anhydrids mit Alkohol.

5 *g* des nach den Angaben von O. Miller (A. 208, 230) dargestellten Säureanhydrids wurden 2 Stunden mit 100 cm^3 absolutem Methylalkohol gekocht und der Alkohol sodann stark abdestilliert. Beim Versetzen mit Wasser schied sich ein gelblich gefärbtes Öl aus, welches durch Impfen mit einer Spur der bei 129° schmelzenden Estersäure beim Schütteln sofort zu einem weißen Krystallbrei erstarrte, der abgesaugt wurde und sich als reine Estersäure vom Schmelzpunkte 129° erwies. Ausbeute nahezu quantitativ.

VII. Esterification des Anhydrids mit Natriummethylat.

1·22 *g* Natrium wurden in einem Fractionierkölbchen in 40 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst, der Alkohol im Wasserstoffstrome abdestilliert und das zurückbleibende Natriummethylat bei 200° getrocknet. Der Wasserstoff wurde selbstverständlich durch vorgelegte Schwefelsäure und Chlorcalcium sorgfältig getrocknet und der ganze Apparat durch ein mit dem Ansatze des Fractionierkölbchens verbundenes Chlorcalciumrohr vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt. Nach dem Erkalten wurde das trockene Natriummethylat mit 150 cm^3 wasserfreiem Benzol übergossen, mit der berechneten Menge (10·23 *g*) Säureanhydrid versetzt und durch vier Tage durchschnittlich 6 bis 7 Stunden täglich am Wasserbade erhitzt. Dann wurde das Benzol, welches den größten Theil des Anhydrids unverändert in Lösung enthielt, abfiltriert und der feste Rückstand in sehr verdünnter Salzsäure gelöst. Die salzsaure Lösung wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert.

Digitized by Google

Es hinterblieb ein braungefärbtes Öl, das selbst nach mehrtägigem Stehen im Vacuum nicht erstarrte. Daher wurde das Öl wieder in Äther aufgenommen und demselben die sauren Bestandtheile mit sehr verdünnter Kalilauge entzogen. Der Äther hinterließ jedoch beim Abdestillieren keinen merklichen Rückstand und aus der alkalischen Lösung schied sich beim Ansäuern das Öl unverändert aus, welches der Lösung durch Ausschütteln mit Äther wieder entzogen wurde. Der Ätherrückstand wurde nun in Wasser gelöst und mit Thierkohle, welche mit Salzsäure ausgekocht worden war, erhitzt. Das Filtrat, welches etwas schwächer gefärbt war, wurde nun vollständig eingedampft und erstarrte nach eintägigem Stehen im Vacuum zu einem bräunlich gefärbten Kuchen, der verrieben und auf eine Thonplatte gestrichen wurde. Nach dem Trocknen wurde die ganze Masse mehrmals mit Benzol ausgekocht, das Benzol heiß filtriert und stark eingeengt. Der unlösliche Rückstand erwies sich als unreine 4-Nitrophtalsäure, während sich aus der Benzollösung durch Fällen mit Petroläther geringe Mengen der bei 129° schmelzenden Estersäure gewinnen ließen.

Da jedoch ein Springen des Kölbchens ein Umgießen des Reactionsgemisches nöthig machte, lässt sich der vollständige Ausschluss von Wasser bei diesem Versuche nicht mit Sicherheit behaupten. Die beobachtete spurenweise Bildung von Estersäure könnte daher möglicherweise durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid zustandegekommen sein.

VIII. Esterification des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl.

Das saure Kalisalz der 4-Nitrophtalsäure wurde analog dem der 3-Nitrophtalsäure dargestellt.

3 *g* Säure wurden mit titrierter Kalilauge genau neutralisiert und mit weiteren 3 *g* Säure versetzt. Aus der stark concentrierten Lösung schied sich nach dem Erkalten in einiger Zeit das saure Kalisalz in weißen, warzenförmigen Krystallaggregaten aus. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit sehr wenig Wasser und starkem Alkohol gewaschen. Aus den Laugen erhält man durch Concentrieren neue Mengen des Kalisalzes.

Digitized by Google

0·4151 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0282 *g* Wasser. Bei 125° und 160° trat keine weitere merkliche Gewichtsabnahme ein.

Berechnet für 1 Molekül Krystallwasser 0·0280 *g* Gewichtsverlust;
gefunden ..... 0·0282 *g*.

0·2282 *g* wasserfreie Substanz gaben 0·0785 *g* Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(COOH)(COOK)$
K	15·42	15·67

6 *g* saures Kalisalz (entsprechend 5 *g* Säure) wurden mit 30 cm^3 absolutem Methylalkohol überschichtet, mit 12 *g* Jodmethyl versetzt und 20 Stunden mit Rückflusskühler am Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde das Reactionsgemisch mit Wasser stark verdünnt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die etwas concentrierten Ätherauszüge wurden mit sehr verdünnter schwefeliger Säure gewaschen, um freies Jod zu entfernen. Beim Abdestillieren hinterblieb ein geringer Rückstand, den ich *A* nennen will. Die ausgeätherte Lösung wurde nun angesäuert, neuerdings erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt und der Äther wie früher mit schwefeliger Säure behandelt und abdestilliert. Der Ätherrückstand wurde dann zur Trennung der Säure und Estersäure mehrmals mit Benzol ausgekocht, das Benzol heiß filtriert und stark concentriert. Aus der so erhaltenen Lösung schied sich beim Versetzen mit Ligroin eine minimale Menge Estersäure aus, die ich mit *B* bezeichne. *A* und *B* wurden zusammen umkrystallisiert und erwiesen sich identisch mit der bei 129° schmelzenden Estersäur. Ausbeute etwas über 5% der theoretischen.

B. Theoretischer Theil.[1]

α) 3-Nitrophtalsäure.

α-Estersäure wurde erhalten bei der Verseifung des Neutralesters, bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure

[1] Von Rud. Wegscheider.

Digitized by Google

Kalisalz, bei der Einwirkung von Alkohol auf das Säureanhydrid und bei der Einwirkung von Alkohol auf freie Säure bei Abwesenheit von starken Mineralsäuren; β-Estersäure bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure und dann auch bei der Anwendung gleicher Volumina Alkohol und concentrierter Schwefelsäure.

Zur Darstellung der α-Estersäure eignet sich die Verseifung des Neutralesters oder die Einwirkung von Alkohol auf das Anhydrid.

Nach den von mir aufgestellten Regeln ist die Veresterung des stärkeren Carboxyls, also die Bildung von α-Estersäure, zu erwarten bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid und bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz. In der That haben die Versuche dieses Resultat ergeben.

Bei einer zweiten Gruppe von Reactionen ist nach den erwähnten Regeln das Hervortreten der sogenannten sterischen Hinderungen zu erwarten. Da an dem in der Metastellung zur Nitrogruppe befindlichen Carboxyle die sterischen Hinderungen weniger wirksam sind, ist zu erwarten, dass sowohl bei der Veresterung der Säure mit Alkohol bei Gegenwart von Mineralsäuren, als auch bei Verseifung des Neutralesters die Reaction vorwiegend an diesem Carboxyle eintritt. Es ist daher bei der Esterification mit Alkohol und Mineralsäuren die Bildung von β-Estersäure, bei der Verseifung des Neutralesters die Bildung von α-Estersäure zu erwarten. Auch diese Erwartung wurde durch die Versuche bestätigt.

Bei der Einwirkung gleicher Volumina Alkohol und Schwefelsäure verhält sich die 3-Nitrophtalsäure abweichend von der Hemipinsäure, welche beim Erwärmen neben sehr viel Neutralester α-Estersäure und wenig β-Estersäure liefert (Wegscheider, Mon. 18, 647).

Obwohl die Hemipinsäure und die 3-Nitrophtalsäure sich darin gleichen, dass das stärkere Carboxyl zugleich dasjenige ist, bei welchem die sterischen Hinderungen wirksamer sind, hat Lipschitz (allerdings in der Kälte) nur β-Estersäure erhalten. Bei der Hemipinsäure habe ich gezeigt, dass intermediäre

Digitized by Google

Anhydridbildung eintritt, welche den Reactionsverlauf erklärt. Da die 3-Nitrophtalsäure schwerer in Anhydrid übergeht, als die Hemipinsäure, ist der abweichende Reactionsverlauf begreiflich. Würde auch bei der 3-Nitrophtalsäure als Zwischenproduct Anhydrid entstehen, so müsste sich α-Estersäure bilden. Thatsächlich verläuft die Esterification bei Gegenwart von viel Schwefelsäure geradeso wie bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure. Es ergibt sich daher aus dem Verhalten der 3-Nitrophtalsäure kein Anhaltspunkt für die Annahme einer specifischen (wasserentziehenden) Wirkung concentrierter Schwefelsäure bei der Esterbildung.

Bei der Einwirkung von Alkohol allein im Einschmelzrohre verhält sich die 3-Nitrophtalsäure wie die Hemipinsäure (Wegscheider, Mon. 18, 652), indem in beiden Fällen α-Estersäuren entstehen. Bei der Hemipinsäure habe ich gezeigt, dass die Reaction durch intermediäre Anhydridbildung erklärt werden kann. Wahrscheinlich ist die gleiche Erklärung auch bei der 3-Nitrophtalsäure zulässig. Entsprechend dem Umstande, dass die 3-Nitrophtalsäure schwerer in das Anhydrid übergeht als die Hemipinsäure, hat Lipschitz bei achtstündigem Erhitzen auf 100° nur 13% α-Estersäure erhalten, während ich aus der Hemipinsäure bei bloß vierstündigem Erhitzen über 20% erhielt. Es wird kaum möglich sein, diese Auffassung experimentell als unrichtig nachzuweisen.

Wenn in der alkoholischen Lösung ein Gleichgewicht zwischen 3-Nitrophtalsäure, Anhydrid und Wasser auch nur in der Weise eintritt, dass die Concentration des 3-Nitrophtalsäureanhydrids minimal ist, so wird die rasch verlaufende Einwirkung des Alkohols auf das Anhydrid letzteres immer wieder aufbrauchen und daher zur Bildung neuer Anhydridmengen Anlass geben. Würde man die Reaction nicht durch intermediäre Anhydridbildung erklären wollen, so müsste man annehmen, dass die Einwirkung von Alkohol auf Säuren bei Abwesenheit von Mineralsäuren auch qualitativ anders verläuft als bei Gegenwart starker Säuren. Diese bereits von mir als unwahrscheinlich bezeichnete Annahme ist noch weniger zulässig, seitdem Bittner gezeigt hat, dass die Brom- und Oxy-

Digitized by Google

terephtalsäure bei der Esterification mit Alkohol allein dieselben Estersäuren geben, wie bei Gegenwart von Mineralsäuren.

Es sind also die von mir aufgestellten Regeln bestätigt worden. Außerdem hat sich ergeben, dass ein specifischer (wasserentziehender) Einfluss concentrierter Schwefelsäure bei der Esterbildung nicht constatiert werden konnte.

---

3) 4-Nitrophtalsäure.

Es fällt vor allem auf, dass bei der Esterification der 4-Nitrophtalsäure nur eine der beiden möglichen Estersäuren erhalten werden konnte. Die gleiche Beobachtung hat Kirpal (Mon. 20, 766) bei der Veresterung der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure gemacht. Ferner ist die große Tendenz zur Bildung von Neutralester hervorzuheben. Es liegen hier jedenfalls Abweichungen von den von mir aufgestellten Regeln vor. Eine nähere Erörterung dieser Verhältnisse wird dadurch erschwert, dass die Constitution der erhaltenen Estersäure nicht bekannt ist[1] und dass die beiden Carboxyle der 4-Nitrophtalsäure weder hinsichtlich der elektrolytischen Dissociierbarkeit, noch hinsichtlich der sterischen Hinderungen erheblich verschieden sein dürften. Am meisten würde man mit den erwähnten Regeln im Einklange bleiben, wenn man annimmt, dass das stärkere Carboxyl zugleich dasjenige ist, bei dem die sterischen Hinderungen weniger wirksam sind. Dann würde aus diesen Regeln folgen, dass bei der Einwirkung des Alkohols auf freie Säure bei Gegenwart von Mineralsäuren, ferner bei der Einwirkung des Alkohols auf das Anhydrid und bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz dieselbe Estersäure entsteht. Das Entstehen der isomeren Estersäure wäre dann bei der Verseiung des Neutralesters zu erwarten. Dass dies thatsächlich nicht eintritt, kommt nicht unerwartet. Die Regel, dass bei der Esterification mit Mineralsäuren und Alkohol und bei der Verseifung der Neutralester isomere Estersäuren entstehen, ist nicht ausnahmslos giltig;

[1] Auch die bereits bei der 3-Nitrophtalsäure mitgetheilten Reactionen der 4-Nitrophtalmethylestersäure geben keinen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution.

Digitized by Google

das habe ich bereits vorhergesehen, ehe dafür ein experimenteller Beleg vorlag (Mon. 18, 634) und Bittner hat seither einen derartigen Ausnahmsfall bei der Oxyterephtalsäure aufgefunden.

Indes unterliegt die Annahme, dass bei der 4-Nitrophtalsäure das stärkere Carboxyl zugleich dasjenige ist, bei dem die sterischen Hinderungen weniger wirksam sind, gewissen Bedenken. Nach der Analogie mit den Nitrobenzoesäuren ist zu erwarten, dass das in der Parastellung zur Nitrogruppe befindliche Carboxyl das stärkere und zugleich dasjenige ist, bei welchem die sterischen Hinderungen wirksamer sind.

Die Affinitätsconstanten sind nach Ostwald (Zeitschrift für physikal. Chemie, III, 259) für *m*-Nitrobenzoesäure 0·0345, für *p*-Nitrobenzoesäure 0·0396. Die Geschwindigkeitscoefficienten für die Veresterung mit Salzsäure und Alkohol sind nach H. Goldschmidt (B. 28, 3224) für die *m*-Säure 0·0296, für die *p*-Säure 0·0261. Mit Rücksicht darauf, dass die Unterschiede zwischen der *m*- und *p*-Nitrobenzoesäure hinsichtlich keiner dieser beiden Constanten groß sind, ist der Analogieschluss von den Nitrobenzoesäuren auf die Carboxyle der 4-Nitrophtalsäure nicht einwandfrei, da der Eintritt eines weiteren Substituenten die Verhältnisse ändern kann. Hält man ihn aber für zulässig, so liegen erhebliche Abweichungen von den von mir aufgestellten Regeln vor, welche zu der Annahme drängen, dass bei der Esterbildung neben der Stärke der Carboxyle und den sterischen Hinderungen noch andere constitutive Einflüsse in Betracht kommen. Unterscheiden sich die Carboxyle hinsichtlich ihrer elektrolytischen Dissociierbarkeit und der sterischen Hinderungen erheblich, so werden diese Einflüsse überwiegen; ist jedoch der Unterschied der beiden Carboxyle in den erwähnten Richtungen nicht bedeutend, so können anderweitige constitutive Einflüsse das Übergewicht bekommen. Es kann aber auch in letzterem Falle der Einfluss der Dissociierbarkeit und der sterischen Hinderungen vorherrschend bleiben, wie es bei der Kamphersäure der Fall zu sein scheint.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich vermuthlich auch hinsichtlich der Veresterung der Cinchomeronsäure anstellen. Aus

Digitized by Google

den Affinitätsconstanten der Nicotinsäure (0·00137) und der Isonicotinsäure (0·00109) [Ostwald, Zeitschrift für physikal. Chemie, III, 386, 387] ist zu schließen, dass die beiden Carboxyle der Cinchomeronsäure hinsichtlich ihrer Dissociierbarkeit nicht sehr verschieden sind. Nicht das gleiche lässt sich bezüglich der Chinolinsäure behaupten, da die Affinitätsconstante der Picolinsäure (0·0003 nach Ostwald) erheblich kleiner zu sein scheint, als die der Nicotinsäure. Doch können bei der Picolinsäure Störungen vorliegen (Ostwald, Zeitschrift für physikal. Chemie, III, 385; — Wegscheider, Mon. 18, 432), welche Schlüsse aus der Affinitätsconstante bedenklich machen. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass für die Chinolinsäure dasselbe gilt wie für die Cinchomeronsäure. Über die sterischen Hinderungen bei den Pyridinmonocarbonsäuren ist noch nichts bekannt.

Um diesbezüglich einen Einblick zu gewinnen, werden zunächst Messungen der Veresterungsgeschwindigkeit der Pyridinmonocarbonsäuren zu machen sein, deren Ausführung im hiesigen Institute beabsichtigt ist.

Für die Esterbildung aus Säure und Alkohol macht es bei der 4-Nitrophtalsäure keinen Unterschied, ob starke Mineralsäuren anwesend sind oder nicht. Hierin gleicht die 4-Nitrophtalsäure der Brom- und Oxyterephtalsäure und unterscheidet sich von der 3-Nitrophtalsäure und der Hemipinsäure. Mit Rücksicht darauf, dass überhaupt nur eine Estersäure der 4-Nitrophtalsäure erhalten wurde, ist jedoch dieses Resultat für eine Erörterung der Rolle der starken Mineralsäuren bei der Esterbildung nicht verwertbar.

Zum Schlusse sei erwähnt, dass sich zur Darstellung der Estersäure die Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid oder auf die freie Säure bei 100°, sowie die Veresterung mit Methylalkohol und wenig Salzsäure bei Zimmertemperatur eignen. Letztere Reaction gibt schlechtere Ausbeuten, da sich erhebliche Mengen Neutralester bilden, ist aber in der Ausführung bequem.

Digitized by Google

Über die Azofarbstoffe aus β-Naphtol und den Monosulfosäuren des α-Naphtylamins

(I. Abhandlung)

von

G. v. Georgievics.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

Von den sieben, nach dem Schema $C_{10}H_6\overset{SO_3H}{\underset{(\alpha)}{N}}{=}N.C_{10}H_6OH(\beta)$ zusammengesetzten Farbstoffen, welche man aus den in der Überschrift genannten Componenten darstellen kann, ist bisher nur das schon lange bekannte Echtroth *A* aus Naphtionsäure und β-Naphtol beschrieben worden. Da diese Farbstoffe gleich constituiert sind und sich nur durch die Stellung der Sulfogruppe im Naphtylaminreste voneinander unterscheiden, so war vorauszusetzen, dass sie sich auch beim Färben der Gespinstfasern sehr ähnlich verhalten werden, und konnte das Studium ihres diesbezüglichen Verhaltens möglicherweise einen Aufschluss über den bisher noch völlig dunklen Zusammenhang, der zwischen den Eigenschaften eines Farbstoffes und seiner Affinität zu den Gespinstfasern bestehen muss, geben. Außerdem bieten die genannten Farbstoffe ein passendes Beispiel, um den Einfluss, den die verschiedene Stellung der Sulfogruppe im Molecüle bei sonst gleicher Constitution der Farbstoffe auf ihre Farbe und die übrigen Eigenschaften ausübt, zu studieren.

Die Untersuchung in dem angedeuteten Sinne ist insoferne noch unvollständig, als es mir bisher noch nicht möglich war,

Digitized by Google

die Leitfähigkeiten der in Frage stehenden Farbstoffsäuren und ihre Absorptionsspectra in essigsaurer und schwefelsaurer Lösung zu ermitteln, weil die hiezu nöthigen Apparate augenblicklich noch nicht im Besitze des hiesigen Laboratoriums sind. Die am Schlusse der vorliegenden Abhandlung angeführten spectroskopischen Untersuchungen sind von Herrn Professor E. Valenta ausgeführt worden, dem ich für seine Gefälligkeit auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Das Verhalten der oben genannten Farbstoffe beim Färben von Schafwolle wird den Inhalt der nächsten Abhandlung bilden; die vorliegende Mittheilung enthält nur die Beschreibung der Darstellung und der Eigenschaften der Farbstoffe. Dieser Theil der Untersuchung ergab das interessante Resultat, dass zwischen den Eigenschaften dieser Farbstoffe und der Stellung, in welcher sie die Sulfogruppe enthalten, ein sehr deutlicher Zusammenhang besteht.

Schon bei den entsprechenden Naphtylaminsulfosäuren ist die Ähnlichkeit der Säuren von der Stellung 1.2 und 1.8 ($NH_2 : SO_3H$) einerseits und die der Stellung 1.6 und 1.7 anderseits erkennbar. Noch deutlicher tritt eine solche paarweise Ähnlichkeit bei den zu beschreibenden Farbstoffen auf: Die Farbstoffe — sie mögen kurz mit den betreffenden Stellungsziffern bezeichnet werden — 1.6 und 1.7 könnten fast miteinander verwechselt werden; ebenso besteht zwischen den Farbstoffen 1.2 und 1.8 einerseits und 1.4, 1.5 anderseits eine große Ähnlichkeit, welche auf eine Analogie der betreffenden Stellungen im Molecüle des Naphtalins hinweist, die meines Wissens bisher nur bei der Ortho- und Peristellung besonders betont worden ist. Aus diesem Grunde erscheint auch die Angabe H. Erdmanns,[1] nach welcher die 1.2-Naphtylaminsulfosäure eine etwa 2000mal größere Leitfähigkeit als die Periverbindung besitzen soll, sehr auffällig. Dass die erstgenannte die stärkste Säure unter den α-Naphtylaminsulfosäuren sein soll, erscheint auch aus anderen Gründen unverständlich; bekannt ist ja der schützende Einfluss, den die Sulfogruppe infolge ihrer Nähe zur Amidogruppe auf diese bei manchen Reactionen der

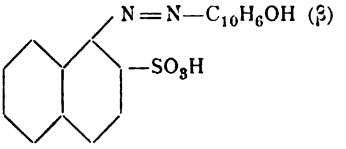
[1] Ann., *275*, S. 277.

Digitized by Google

1.2-Naphtylaminsulfosäure ausübt. Bei den beschriebenen Farbstoffen zeigt sich der Einfluss, welchen die Entfernung der Sulfogruppe von der chromophoren Azogruppe auf die Farbe ausübt, sehr deutlich: Die Farbstoffe aus 1.2 und 1.8-Naphtylaminsulfosäure färben Schafwolle gelb, die übrigen roth; die Lösungen der ersteren lassen viel mehr gelbes Licht durch als die der anderen Farbstoffe. In analoger Weise müsste auch bei den Naphtylaminsulfosäuren der Einfluss der Amidogruppe auf die Sulfogruppe in den Leitfähigkeiten dieser Verbindungen zum Ausdrucke kommen, und wäre daher eine Wiederholung dieser Bestimmungen sehr erwünscht.

Die Darstellung der Farbstoffe betreffend sei noch erwähnt, dass die Diazotierung der Naphtylaminsulfosäuren nach der Vorschrift von H. Erdmann,[1] die Verkuppelung der Diazoverbindungen mit β-Naphtol in üblicher Weise vorgenommen worden ist.

Farbstoff aus 1.2-α-Naphtylaminsulfosäure und β-Naphtol.



Zur Reinigung der 1.2-Naphtylaminsulfosäure wurde zunächst ihr Natronsalz einmal und die daraus durch Salzsäure abgeschiedene Säure zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Durch rasches Abkühlen der wässerigen Lösung der Säure wurde eine vollkommen einheitliche Krystallisation derselben erhalten. Zur Farbstoffdarstellung wurde ihr leichtlösliches Kalisalz verwendet; dasselbe gab mit salpetriger Säure eine gelbe, schwer lösliche Diazoverbindung; bei Vereinigung derselben mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol schied sich der Farbstoff sofort und anscheinend quantitativ in Form von blutrothen Flocken ab. Derselbe kann leicht in folgender Art gereinigt werden: Man kocht sein Natriumsalz mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge von Alkohol, versetzt mit

[1] Ann., *275*, S. 213.

Digitized by Google

heißer verdünnter Salzsäure (1:3) bis zur Lösung und filtriert. Aus dem erkaltenden Filtrate scheidet sich die Farbstoffsäure in Form von glitzernden Nadeln aus, die im auffallenden Lichte metallisch grünglänzend, im durchfallenden Lichte rubinroth aussehen; unter dem Mikroskope erscheinen sie als Prismen, die an beiden Enden kegelförmig zugespitzt sind.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Substanz = 0·249, $v = 17·4$, $b = 734$, $t = 19°$, $T = 16·35$.

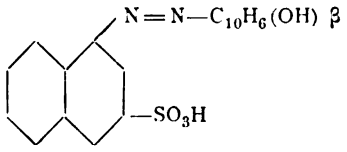
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2SO_4$
N	7·75	7·41

Löslichkeit. 100 Theile Wasser lösen bei 100° C. 0·14 *g* Farbstoff; 100 Theile verdünnte Essigsäure (0·114 *g* $C_2H_4O_2$ pro Liter) lösen bei 100° C. 0·08 *g* Farbstoff.[1]

Reactionen. Die wässerige Lösung des Farbstoffes wird durch Ammoniak, Natronlauge, Eisessig nicht verändert; durch Zusatz von Salzsäure, von Sodalösung wird der Farbstoff in rothen Flocken gefällt; durch Eisenchlorid tritt eine Verfärbung ein, sehr verdünnte Lösungen werden olive, stärkere Lösungen roth gefärbt, und entsteht hier auch eine rothe Fällung. Kaliumbichromat erzeugt eine gelbrothe krystallinische Fällung. In concentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung roth und scheidet sich der Farbstoff krystallinisch ab. Er ist in Benzol und Xylol sehr wenig, in Aceton, Äthyl- und Amylalkohol etwas leichter löslich.

Farbstoff aus 1.3-Naphtylaminsulfosäure und β-Naphtol.



Die 1.3-Naphtylaminsulfosäure konnte aus der heißen Lösung ihres Natriumsalzes durch Salzsäure in Form von

[1] Der Zweck der Löslichkeitsbestimmungen in verdünnter Essigsäure wird in der nächsten Abhandlung klar werden; sie machen keinen Anspruch auf Genauigkeit.

Digitized by Google

Krystallnadeln abgeschieden werden, die, unter dem Mikroskope betrachtet, vollkommen einheitlich waren. Ihr Natriumsalz gab mit salpetriger Säure eine braune, schwer lösliche Diazoverbindung; bei ihrer Vereinigung mit β-Naphtol schied sich der Farbstoff als dunkle Gallerte ab, die schwer abzusaugen war; auch ist die Fällung eine unvollständige. Die Reinigung des Farbstoffes bot Schwierigkeiten, weil derselbe von allen den sieben aus β-Naphtol und den α-Naphtylaminmonosulfosäuren erhältlichen Farbstoffen das geringste Krystallisationsvermögen besitzt.

Es wurde die freie Farbsäure in Alkohol gelöst (frisch gefällt ist sie sehr leicht in Alkohol löslich) und mit so viel heißer verdünnter Salzsäure versetzt, dass die Farbstoffausscheidung erst bei circa 30° eintrat. Diese Krystallisation besteht aus dunkeln, radial gruppierten Nadeln; sie wurde nochmals, wie beschrieben, umkrystallisiert.

Die Stickstoffbestimmung des Farbstoffes gab folgendes Resultat:

Substanz = 0·2952, $v = 21·4$, $b = 730$, $t = 20°$, $T = 17·39$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2SO_4$
N	7·83	7·41

Löslichkeit. 100 Theile Wasser lösen bei 100° C. circa 0·4 bis 0·7 *g*[1] Farbstoff; 100 Theile verdünnte Essigsäure (0·114 *g* $C_2H_4O_2$ pro Liter) lösen bei 100° C. 0·31 *g* Farbstoff.

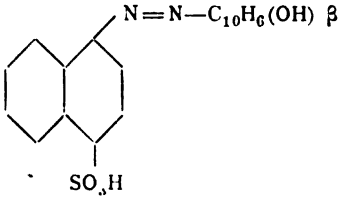
Reactionen. Die wässerige Lösung des Farbstoffes gibt mit Salzsäure eine kirschrothe, mit Sodalösung eine hellrothe Fällung; sie wird durch Ammoniak, Eisessig nicht verändert, durch Natronlauge etwas dunkler gefärbt; Eisenchlorid färbt sehr verdünnte Lösungen schwach violett, in concentrierteren entsteht eine rothe Fällung; Kaliumbichromat bedingt keine Veränderung. In concentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser entsteht

[1] Diese Bestimmung konnte nur ganz annähernd gemacht werden, weil der Farbstoff beim Kochen mit Wasser verändert wird.

Digitized by Google

eine Fällung von gleicher Farbe. Der Farbstoff ist in Benzol ganz unlöslich, sehr schwer löslich in Xylol und Aceton, leichter löslich in Äthyl- und Amylalkohol.

Farbstoff aus 1.4-Naphtylaminsulfosäure und β-Naphtol.



Dieser von H. Caro und Roussin im Jahre 1877 entdeckte Farbstoff ist schon von Griess[1] kurz beschrieben worden; seine Angaben mögen durch Folgendes ergänzt werden. Um denselben sicher einheitlich und nicht vermischt mit dem sehr ähnlichen Farbstoffe aus 1.5-Naphtylaminsulfosäure zu erhalten, darf man nur vollkommen reine Naphtionsäure, die übrigens durch ihr so schön krystallisierendes Natronsalz leicht gereinigt werden kann, verwenden. Bei seiner Darstellung entsteht auch noch ein anderer Farbstoff in geringer Menge, der in der Mutterlauge gelöst bleibt. Die Reinigung des Farbstoffes wird so vorgenommen, wie sie Griess beschrieben hat, doch darf zur Abscheidung des Farbstoffes aus seiner alkoholischen Lösung keine starke Salzsäure genommen werden, weil sonst ein salzsaures Salz der Farbsäure entsteht.

Die Stickstoffbestimmung meines Präparates ergab durch Zufall genau den theoretisch berechneten Wert:

Substanz = 0·3238, $v = 21·8$, $b = 73\ 5$, $t = 21°$, $T = 18·5$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2SO_4$
N	7·41	7·41

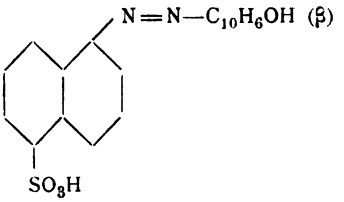
Löslichkeit. 100 Theile Wasser lösen bei 100° C. 2·6 Theile Farbstoff; 100 Theile verdünnte Essigsäure (0·114 *g* $C_2H_4O_2$ pro Liter) lösen bei 100° C. 0·9 Theile Farbstoff.

[1] Berl. Ber., *11*, 2199.

Digitized by Google

Reactionen. Die wässerige Lösung des Farbstoffes wird durch verdünnte Salzsäure gelblich gefärbt, dann entsteht eine gelbe gallertige Fällung; Sodalösung wirkt ähnlich; durch Ammoniak, durch Natronlauge wird die Lösung dunkler gefärbt; Zusatz von Eisessig ruft keine Veränderung hervor: Eisenchlorid färbt sehr verdünnte Lösungen gelb, in concentrierteren Lösungen entsteht ein gelber flockiger Niederschlag; Kaliumbichromat bewirkt in der sehr verdünnten Lösung eine intensive Orangefärbung. In concentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser tritt Entfärbung und Abscheidung des Farbstoffes in gelben Flocken ein. In Benzol, Xylol und Aceton ist der Farbstoff so gut wie unlöslich; leichter ist er in Amylalkohol, am leichtesten in Äthylalkohol löslich.

Farbstoff aus 1.5-Naphtylaminsulfosäure und β-Naphtol.



Die 1.5-Naphtylaminsulfosäure wurde in ähnlicher Weise wie die Naphtionsäure gereinigt; so wie diese gibt sie mit salpetriger Säure eine gelblich gefärbte, schwer lösliche Diazoverbindung. Der aus der letzteren und β-Naphtol entstehende Farbstoff ist dem früher beschriebenen Echtroth in jeder Beziehung sehr ähnlich und wurde auch in derselben Weise gereinigt.

Die Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

Substanz = 0·269, $v = 17·6$, $b = 723$, $t = 19°$, $T = 16·35$.

In 100 Theilen:

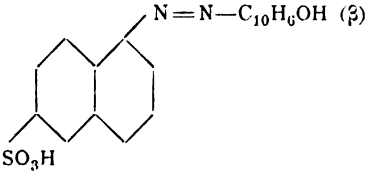
	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2SO_4$
N	7·2	7·41

Digitized by Google

Löslichkeit. 100 Theile Wasser lösen bei 100° C. 13 Theile Farbstoff; die erhaltene Lösung war sehr dickflüssig und konnte schwer filtriert werden; die Bestimmung dürfte daher nur annähernd richtig sein.

Reactionen. Die wässerige Lösung des Farbstoffes wird sowohl durch verdünnte Salzsäure, wie auch durch Sodalösung sofort gallertartig gefällt; Ammoniak und Natronlauge färben die Lösung etwas dunkler; Eisenchlorid färbt die sehr verdünnte (gelblichrothe) Lösung bläulichroth, in concentrierterer Lösung tritt Fällung ein; Kaliumbichromat färbt die Lösung gelblich und trübt dieselbe. In concentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe; beim Verdünnen wird er in braunen Flocken gefällt. In Benzol, Xylol und Amylalkohol ist der Farbstoff kaum löslich; leichter in Aceton, am leichtesten in Äthylalkohol.

Farbstoff aus 1. 6-Naphtylaminsulfosäure und β-Naphtol.



Bei der Reinigung der 1.6-Naphtylaminsulfosäure war das Augenmerk darauf gerichtet, dieselbe vollkommen frei von 1.7-Naphtylaminsulfosäure zu erhalten; es war dies leicht durch Umkrystallisieren der Säure aus Wasser zu erreichen, und wurden für die Farbstoffdarstellung nur ganz einheitliche Krystallisationen verwendet, welche aus den für die 1.6-Naphtylaminsulfosäure charakteristischen rhombischen Plättchen bestanden. Die Säure gibt eine dunkle, schwer lösliche Diazoverbindung; mit β-Naphtol zusammengebracht, fällt der Farbstoff sofort als dunkel rothbraune, gallertige Masse heraus, so dass die ganze Flüssigkeit breiartig erstarrt. Es war nicht möglich, diese Fällung durch Absaugen von der Flüssigkeit zu trennen; sie musste auf Thonteller verstrichen werden. In Alkohol gelöst

Digitized by Google

und heiß mit verdünnter Salzsäure versetzt, schied sich die Farbsäure in prächtig kupferroth glänzenden Blättchen ab.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Substanz = 0·3247, $v = 22$, $b = 734$, $t = 22°$, $T = 19·66$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2SO_4$
N	7·4	7·41

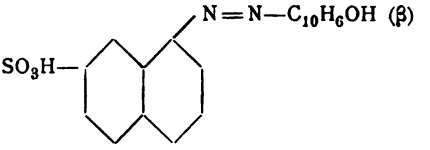
Löslichkeit. 100 Theile Wasser lösen bei 100° C. ungefähr 0·5 *g* Farbstoff; in 100 Theilen verdünnter Essigsäure (0·114 *g* $C_2H_4O_2$ pro Liter) löst sich beiläufig 0·1 Theil Farbstoff. Die letztere Zahl konnte nur geschätzt werden, weil beim Kochen des Farbstoffes mit verdünnter Essigsäure eine Farbenänderung eintritt und die colorimetrische Bestimmung daher nicht gut durchführbar war.

Auch beim Kochen mit Wasser scheint eine Veränderung des Farbstoffes einzutreten; wenn er sich aus einer heiß bereiteten Lösung beim Abkühlen abscheidet, so kann er nur durch Anwendung von viel mehr Lösungsmittel wieder in Lösung gebracht werden.

Reactionen. Die wässerige Lösung des Farbstoffes wird durch verdünnte Salzsäure nicht so leicht, wie dies bei dem früher besprochenen Farbstoffe der Fall ist, gefällt; mit Sodalösung versetzt, tritt zunächst keine Veränderung ein, bei Anwendung eines Überschusses wird die Flüssigkeit ganz dick, ohne Trübung, und beim Erwärmen fällt der Farbstoff quantitativ heraus; Ammoniak lässt die Lösung unverändert, Natronlauge färbt sie etwas dunkler; Eisenchlorid entfärbt sehr verdünnte Lösungen, concentriertere werden gefällt; Kaliumbichromat bewirkt eine schwache Gelbfärbung. In concentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe; beim vorsichtigen Verdünnen bleibt die Lösung zunächst klar und violett gefärbt, dann tritt Fällung ein. In Benzol, Xylol, Aceton und Amylalkohol ist der Farbstoff fast unlöslich.

Digitized by Google

Farbstoff aus 1.7-Naphtylaminsulfosäure und β-Naphtol.



Die 1.7-Naphtylaminsulfosäure wurde ebenfalls durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, und nur die einheitlichen Krystallisationen, welche aus flachen Nadeln bestanden und eine Beimischung von 1.6-Naphtylaminsulfosäure nicht erkennen ließen, zur Farbstoffdarstellung verwendet.

Die Säure gibt eine dunkle Diazoverbindung, beim Verkuppeln mit β-Naphtol fällt der Farbstoff als hellrother Niederschlag aus. Derselbe löst sich am besten in verdünntem Alkohol, in Wasser oder in Alkohol allein ist er schwer löslich. Zu seiner Reinigung löst man in verdünntem Alkohol und versetzt heiß mit verdünnter Salzsäure; beim Abkühlen scheidet sich die Farbsäure in Form von schön goldglänzenden, feinen Nadeln ab.

Die Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

Substanz = 0·3699, $v = 25·6$, $b = 735$, $t = 21°$, $T = 18·49$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2SO_4$
N	7·61	7·41

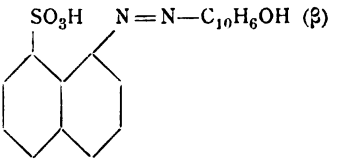
Der Farbstoff zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem früher besprochenen aus der 1.6-Naphtylaminsulfosäure. Die Veränderung, welche dieser beim Kochen erfährt, zeigt sich bei dem Farbstoffe aus 1.7-Naphtylaminsulfosäure noch viel deutlicher; er verliert hiebei vollkommen seine Löslichkeit in Wasser. Die Ursache dieser Erscheinung wird untersucht werden. Aus diesem Grunde konnte eine Löslichkeitsbestimmung nicht gemacht werden.

Reactionen. Die wässerige Lösung des Farbstoffes wird durch verdünnte Salzsäure, wie auch durch Sodalösung vollständig gefällt; Ammoniak und Natronlauge bewirken keine

Digitized by Google

Veränderung; Eisenchlorid und Kaliumbichromat erzeugen selbst in sehr verdünnten Lösungen rothe Fällungen. In concentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe, beim Verdünnen fällt ein rother Niederschlag aus. In Benzol, Xylol und Aceton ist der Farbstoff unlöslich.

Farbstoff aus 1. 8-Naphtylaminsulfosäure und β-Naphtol.



Die 1. 8-Naphtylaminsulfosäure konnte durch Umkrystallisieren ihres schwer löslichen Natronsalzes aus Wasser leicht in reinem Zustande erhalten werden; sie wurde in Form ihres leicht löslichen Kalisalzes in die rothbraune Diazoverbindung überführt. Bei Vereinigung derselben mit β-Naphtol fiel der Farbstoff nach einiger Zeit als rothbrauner Niederschlag aus. Die dunkel gefärbte Mutterlauge enthielt einen zweiten Körper mit viel schwächer ausgeprägtem Farbstoffcharakter. Das Natronsalz des Farbstoffes scheidet sich aus wässerigen Lösungen so fein vertheilt ab, dass es nicht filtriert werden konnte. Dagegen gelang es leicht, dieses Salz aus kochsalzhältigen Lösungen in Form von mikroskopischen, an beiden Enden zugespitzten Nadeln zu erhalten. Die Reindarstellung der Farbsäure wurde wie bei den übrigen Farbstoffen vorgenommen; man erhält dunkelbraune glänzende Krystalle, die sich unter dem Mikroskope als breite Prismen darstellen. Auffallend ist die Ähnlichkeit dieses Farbstoffes mit jenem aus 1. 2-Naphtylaminsulfosäure und β-Naphtol.

Die Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

Substanz = 0·2909, $v = 19·8$, $b = 725$, $t = 18°$, $T = 15·36$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2SO_4$
N	7·47	7·41

Digitized by Google

Löslichkeit. 100 Theile Wasser lösen bei 100° C. 0·21 *g* Farbstoff; 100 Theile verdünnte Essigsäure (0·114 *g* $C_2H_4O_2$ pro Liter) lösen bei 100° C. 0·17 *g* Farbstoff.

Reactionen. Die wässerige Lösung des Farbstoffes gibt sowohl mit verdünnter Salzsäure, wie auch mit Sodalösung rothe Fällungen; Ammoniak lässt unverändert, Natronlauge färbt die Lösung etwas dunkler; Eisessig färbt sie röthlich; Eisenchlorid färbt die sehr verdünnte Lösung grünlichgelb, in concentrierteren entsteht eine braune Fällung; mit Kaliumbichromat wird die Lösung etwas gelblich gefärbt. In concentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit kirschrother Farbe, beim Verdünnen tritt Fällung ein. In Benzol, Xylol, Aceton und Amylalkohol ist der Farbstoff sehr wenig löslich; am meisten in Äthylalkohol.

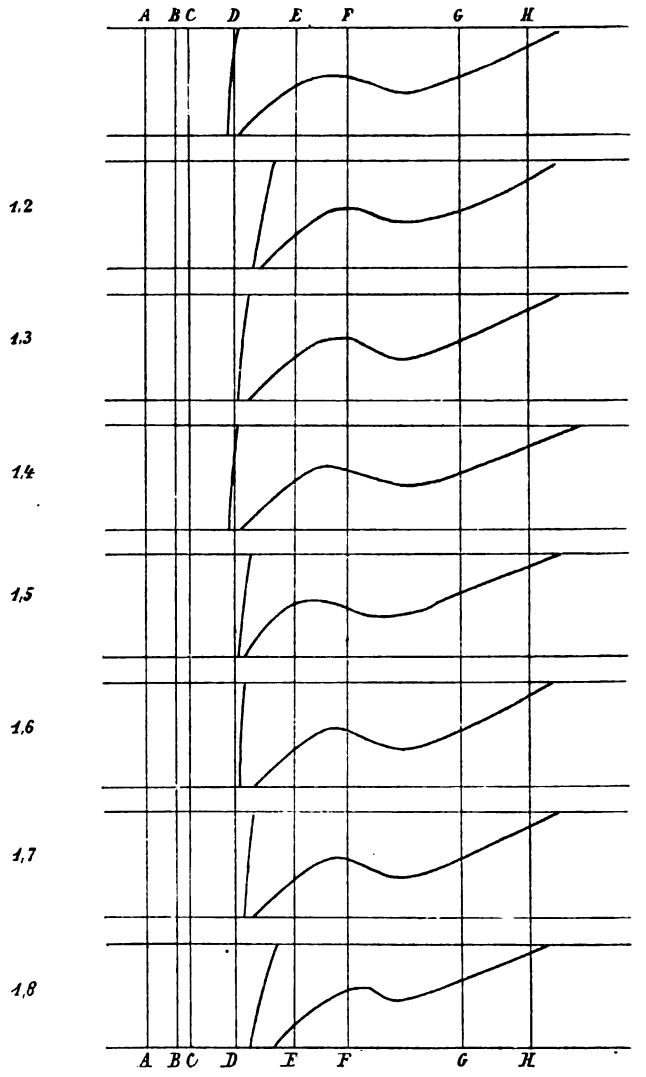
Spectroskopische Untersuchung der Farbstoffe.

(Ausgeführt von Prof. E. Valenta.)

Die sämmtlichen Absorptionsspectra wurden mittels eines Krüss'schen Spectroskopes mit Leichtflintprisma untersucht; dieser Apparat gestattete, da das Prisma auch im violetten Theile des Spectrums noch sehr lichtdurchlässig ist, auch hier noch eine gute Beobachtung. Ergänzt wurden diese Beobachtungen für die Grenze des Violetts gegen Ultraviolett durch photographische Aufnahmen der Absorptionsspectra, zu welchem Zwecke ein Glasspectrograph von Steinheil in München Verwendung fand. Als Lösungsmittel für die Farbstoffe diente Alkohol (von 96 Volumprocent); die Resultate der Untersuchung sind in der üblichen Weise in Form von Absorptionscurven auf nebenstehender Tafel dargestellt, und zwar entspricht die kurze Curve einer concentrierten, die zweite Curve einer verdünnteren Lösung des betreffenden Farbstoffes. Die Concentration wurde für alle Farbstoffe gleich groß gewählt.

Wenn man die den einzelnen Farbstofflösungen entsprechenden Curven betrachtet, so wird man (insbesonders tritt dies bei den kürzeren Curven klar hervor) bemerken, dass

Digitized by Google



die beiden Farbstoffe, welche die Azo- und die Sulfogruppe in 1.2, respective in 1.8 enthalten, verhältnismäßig viel gelbe Strahlen durchlassen. Der Farbstoff der Stellung 1.3 schneidet weiter gegen das rothe Ende des Spectrums ab; am weitesten geht diese Absorption bei dem Farbstoffe von der Stellung 1.4, bei welchem dieselbe fast jener der Muttersubstanz — d. i. des

Digitized by Google

Farbstoffes aus α-Naphtylamin und β-Naphtol, dessen Absorptionsspectrum den anderen vorangestellt ist — gleichkommt. Die anderen Farbstoffe, 1.5, 1.6, 1.7 und 1.8, lassen ein Vorrücken der Absorptionscurve gegen das brechbare Ende bemerken. Der Farbstoff 1.8 lässt die größte Menge gelben Lichtes durch. Alle Farbstoffe lassen das Roth und einen Theil des Orangeroth fast ungeschwächt durch.

Keiner der Farbstoffe übt auf die photographische Platte (Trockenplatte-Collodiumemulsion) eine sensibilisierende Wirkung im sichtbaren Theile des Spectrums aus.

Digitized by Google

Über das Verhalten der aus β-Naphtol und den Monosulfosäuren des α-Naphtylamins erzeugten Azofarbstoffe gegen Schafwolle

(II. Abhandlung)

von

G. v. Georgievics und **L. Springer.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

Wie schon in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt worden ist, hatten wir uns die Aufgabe gestellt, durch das Studium des Verhaltens der in der Überschrift genannten Farbstoffe beim Färben von Schafwolle dem gewiss vorhandenen Zusammenhange zwischen den Eigenschaften der Farbstoffe und ihrer Affinität zur Gespinstfaser — in diesem Falle zur Schafwolle — auf die Spur zu kommen, und versuchten wir, diese Aufgabe durch die Ermittelung der Vertheilung der Farbstoffe zwischen Faser und Farbbad zu lösen.

Nach den Erfahrungen, die der Eine von uns schon vor längerer Zeit bei Färbeversuchen mit Säurefarbstoffen auf Schafwolle gemacht hatte, waren wir darauf gefasst, auf Schwierigkeiten zu stoßen. Bei Schafwollfärbungen bestehen dieselben darin, dass häufig zwei unter anscheinend vollkommen gleichen Bedingungen angestellten Färbeversuche verschiedene Resultate bezüglich der Vertheilung des Farbstoffes zwischen Faser und Farbflotte ergeben. Die Ursache dieses Nichtübereinstimmens gleicher Versuche liegt offenbar in der Natur der Schafwollfaser, welche von Farblösungen viel schwerer als Baumwolle und Seide durchdrungen wird. Wir konnten uns aber mehrfach überzeugen, dass trotzdem in jedem einzelnen Falle (mit Ausnahme des Farbstoffes aus 1.7-Naphtylaminsulfosäure) eine, wenn auch nicht sehr genaue Überein-

Digitized by Google

stimmung gleicher Versuche durch mehrmalige Wiederholung derselben erreichbar ist. Wenn man diesen Umstand im Auge behält, so wird man nicht zögern, unsere weiter unten mitgetheilten Resultate als Beweis dafür gelten zu lassen, dass die in Rede stehenden Farbstoffe in ihrer Vertheilung zwischen Faser und Farbflotte dem Henry'schen Gesetze gehorchen; sie müssen sich daher in Farbflotte und Faser in demselben chemischen Zustande, also als freie Farbsäuren befinden. Da das Verhältnis $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$ eine, wenn auch nicht sehr genaue Constanz aufweist, so müssen die Farbstoffe überdies in Farbbad und Faser dieselbe Molecularconstitution besitzen.

Die Schafwollfärbungen dieser Farbstoffe sind daher keine chemischen Verbindungen der Farbsäuren mit dem Keratin der Wolle, wie man bisher fast allgemein angenommen hatte.

Aus unseren Versuchen ist weiters der Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Adsorption der untersuchten Farbstoffe deutlich zu ersehen. Die Farbsäuren werden aus ihren wässerigen Lösungen von der Wollfaser fast gar nicht aufgenommen; das Färben wird erst durch den Zusatz von Essigsäure ermöglicht, und hat eine Vermehrung der Essigsäure auch eine stärkere Farbstoffaufnahme zur Folge (siehe Versuchsreihe 3). Wie früher gezeigt worden ist (siehe die vorstehende Abhandlung), sind thatsächlich diese Farbstoffsäuren in verdünnter Essigsäure schwerer löslich als in reinem Wasser. Trotzdem ist aber der Einfluss der Säure nach dieser Richtung hin von untergeordneter Bedeutung; es wird in einer späteren Publication gezeigt werden, dass die Hauptrolle, welche die dem Farbbade zugesetzte Säure bei diesem und allen analogen Färbeprocessen spielt, eine ganz andere ist.

Aus unseren Versuchen geht weiters hervor, dass ein Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Affinität nicht besteht; es kann dies besonders deutlich aus dem Vergleiche der Farbstoffe 1.4 und 1.5 mit den übrigen ersehen werden: Die ersteren besitzen die größte Löslichkeit in Wasser sowohl, wie auch in verdünnter Essigsäure und werden dennoch in viel größerer Menge als die anderen Farbstoffe von der Wollfaser aufgenommen. Sie besitzen also bei größerer Löslichkeit in der

Digitized by Google

Flüssigkeit, welche die Farbflotte gebildet hatte, eine größere Affinität zur Wollfaser.

Ob nicht vielleicht eine Beziehung zwischen der Stärke einer Farbsäure und ihrer Affinität zur Faser besteht, konnte bisher noch nicht ermittelt werden (siehe die vorstehende Abhandlung).

Bevor wir zur Beschreibung der Versuche übergehen, sei noch erwähnt, dass die Färbungen des Farbstoffes 1.4 am lichtesten sind; am wenigsten echt sind die der Farbstoffe 1.8, 1.7 und 1.6.

Experimenteller Theil.

Zu den Versuchen wurde eine La Plata-Primawolle verwendet, welche sich in der Indigoküpe leicht vollkommen gleichmäßig färben ließ und somit für den vorliegenden Zweck gut geeignet erschien. Die Versuche sind in folgender Weise durchgeführt worden: $2\,g$ Wolle wurden mit $350\,cm^3$ einer Essigsäure, die pro Liter $0{\cdot}114\,g$ $C_2H_4O_2$ enthielt, und einer wechselnden Menge Farbsäure während $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Stunde in mit langen Rückflussröhren versehenen Glaskolben kochend gefärbt. Farbflotte und Faser blieben also bei allen Versuchen constant, und bedeutet der Ausdruck $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$ in den nachstehenden Tabellen das directe Verhältnis der Farbstoffmenge, welche nach dem Färben im Farbbade zurückgeblieben war, zu jener, welche die Faser aufgenommen hatte. Die erstere Zahl wurde durch colorimetrische Bestimmung ermittelt, die zweite aus der Differenz gerechnet. Nach dem Färben wurde die Schafwolle möglichst vollständig und rasch aus dem Farbbade entfernt und dieses abgekühlt. Bei manchen Versuchen trat hiebei eine theilweise Abscheidung des Farbstoffes ein; in diesen Fällen musste die Farbflotte zunächst abgemessen werden, da sie durch die Entfernung der gefärbten Wolle eine Verringerung erfahren hatte, und hierauf durch Zugabe einer bestimmten Menge von Wasser und Erwärmen eine klare Lösung hergestellt. Die in einer Tabelle angeführten Versuche sind gleichzeitig in einem gemeinschaftlichen Glycerinbade gemacht worden.

Digitized by Google

Färbungen des Farbstoffes aus 1.8-Naphtylaminsulfosäure.

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Aufgenommene Farbstoffmenge	$\frac{C_{Faser}}{C_{Flotte}}$
1	0·01 *g*	0·0029 *g*	0·0071 *g*	2·4
2	0·02	0·0059	0·0141	2·5
3	0·04	0·0104	0·0297	2·8
4	0·06	0·0182	0·0419	2·3
5	0·1	0·0274	0·0726	2·6

Die Farbflotten zeigten nach dem Färben genau denselben Farbenton und ließen sich daher, trotz ihrer stark gelben Farbe, sehr gut colorimetrieren. Der Ausdruck $\frac{C_{Faser}}{C_{Flotte}}$ zeigt eine befriedigende Constanz.

Färbungen des Farbstoffes aus 1.2-Naphtylaminsulfosäure.

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Aufgenommene Farbstoffmenge	$\frac{C_{Faser}}{C_{Flotte}}$
1	0·01 *g*	0·00253 *g*	0·00747 *g*	2·9
2	0·02	0·0056	0·0144	2·6
3	0·04	0·0114	0·0286	2·5
4	0·06	0·0163	0·0408	2·1

Die Farbflotten waren hier nach dem Färben bräunlich gefärbt und war daher eine genaue Bestimmung durch Vergleich mit einer Type-Lösung unmöglich. Etwas besser fielen einige Versuche aus, die wir durch Anwendung von mehr Essigsäure (der fünffachen Menge) angestellt hatten:

Digitized by Google

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Aufgenommene Farbstoffmenge	$\frac{C_{Faser}}{C_{Flotte}}$
5	0·06 *g*	0·007 *g*	0·053 *g*	7·6
6	0·1	0·0122	0·0879	7·2

Färbungen des Farbstoffes aus 1.6-Naphtylaminsulfosäure.

Bei diesem Farbstoffe war es sehr schwierig, eine befriedigende Übereinstimmung von zwei gleichen Versuchen zu erzielen; die Ursache liegt darin, dass der Farbstoff durch Kochen mit Wasser verändert wird. Die folgenden drei Versuche waren die besten:

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Aufgenommene Farbstoffmenge	$\frac{C_{Faser}}{C_{Flotte}}$
1	0·01 *g*	0·00138 *g*	0·00862 *g*	6·2
2	0·04	0·00544	0·0346	6·3
3	0·06	0·00864	0·0514	6·0

Färbungen des Farbstoffes aus 1.7-Naphtylaminsulfosäure.

Dieser Farbstoff verliert beim Kochen seine Löslichkeit, und waren auch nur annähernd genaue Bestimmungen undurchführbar. Die folgenden Zahlen sind nur angeführt, um zu zeigen, dass der Farbstoff von Wolle in beiläufig gleicher Menge wie der vorhergegangene aufgenommen wird.

Angewendete Farbstoffmenge:	Von der Faser aufgenommen:
0·01 *g*	0·0086 *g*
0·02	0·02

Digitized by Google

Färbungen des Farbstoffes aus 1.5-Naphtylaminsulfosäure.

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Aufgenommene Farbstoffmenge	$\frac{C_{Faser}}{C_{Flotte}}$
1	0·01 *g*	0·0016 *g*	0·0084 *g*	5·3
2	0·02	0·0032	0·0168	5·2
3	0·04	0·00617	0·034	5·4
4	0·06	0·009	0·051	5·7
5	0·1	0·016	0·084	5·3

Die Constanz des Theilungscoefficienten kann hier als sehr befriedigend bezeichnet werden.

Färbungen des Farbstoffes aus 1.4-Naphtylaminsulfosäure.

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Aufgenommene Farbstoffmenge	$\frac{C_{Faser}}{C_{Flotte}}$
1	0·02 *g*	0·00313 *g*	0·0169 *g*	5·3
2	0·06	0·0091	0·0509	5·5
3	0·1	0·0152	0·0848	5·5

Aus einer zweiten Versuchsreihe seien folgende Versuche angeführt:

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Aufgenommene Farbstoffmenge	$\frac{C_{Faser}}{C_{Flotte}}$
1	0·02 *g*	0·00255 *g*	0·0175 *g*	6·8
2	0·06	0·0077	0·0523	6·8
3	0·1	0·01294	0·08706	6·7

Digitized by Google

Färbungen des Farbstoffes aus 1.3-Naphtylaminsulfosäure.

Bei diesem Farbstoffe, der ähnlich wie jener aus 1.7-Naphtylaminsulfosäure beim Kochen verändert wird, gelang es, bei den folgenden drei Versuchen eine sehr befriedigende Übereinstimmung zu erzielen. Die angeführten Zahlen besitzen aber nur relative Genauigkeit, denn infolge einer geringen Nuancenänderung, welche die Farbflotten beim Kochen erlitten hatten, konnten sie mit Genauigkeit nur untereinander verglichen werden.

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Aufgenommene Farbstoffmenge	$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
1	0·0064 *g*	0·00268 *g*	0·00372 *g*	1·4
2	0·00896	0·00362	0·00534	1·5
3	0·0179	0·00786	0·01006	1·3

Digitized by Google

Über Papaverinol

von

mag. pharm. **Leo Stuchlik.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1900.)

Nach G. Goldschmiedt, der die Constitution des Papaverins aufklärte, ist dieses Alkaloid ein Tetramethoxybenzylisochinolin. Es enthält also einen substituierten Benzolkern durch die Methylengruppe gebunden an einen substituierten Isochinolinkern, entsprechend der Formel:

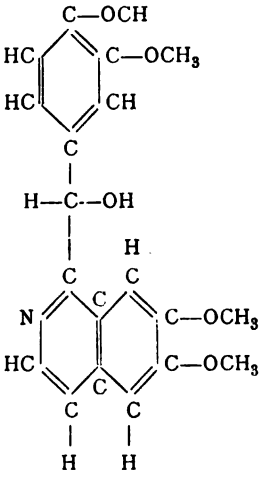
$$\begin{array}{l} C_6H_3(OCH_3)_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_9H_4N(OCH_3)_2 \end{array}$$

Unter den Producten, welche bei der Oxydation des Papaverins mit Kaliumpermanganat entstehen, beschrieb Goldschmiedt auch ein Keton, das Papaveraldin, welchem folgende Constitution zukommt:

$$\begin{array}{l} C_6H_3(OCH_3)_2 \\ | \\ CO \\ | \\ C_9H_4N(OCH_3)_2 \end{array}$$

Es fehlte also das Mittelglied zwischen diesen beiden Körpern, das, seiner Natur nach, ein secundärer Alkohol sein musste, von folgender Structur:

Digitized by Google



Herr Prof. G. Goldschmiedt hat nun bei nicht veröffentlichten Versuchen, durch Reduction des Papaveraldins, einerseits Papaverin, wenn er den Versuch mit Zink und Essigsäureanhydrid anstellte, anderseits eine bei 137° schmelzende Substanz erhalten, die sich in ihrem Verhalten deutlich von letzterem unterschied, wenn er statt des Anhydrides Essigsäurehydrat verwendete. Auf seine Veranlassung habe ich es unternommen, dieses Reductionsproduct, welches ich, um seine Alkoholnatur und zugleich seine nahe Beziehung zum Papaverin zu bezeichnen, Papaverinol nennen will, in größerer Menge darzustellen und zu charakterisieren.

Die Bedingungen, unter welchen ich durch Reduction des Papaveraldins mit Zink und Essigsäure das Papaverinol erhielt, waren mannigfache. Näher beschreiben aber will ich nur jene Darstellungsweise, welche in guter Ausbeute reines Papaverinol liefert:

Je 5 *g* Papaveraldin wurden in 50 cm^3 Eisessig in der Wärme gelöst und während drei- bis vierstündigen Erwärmens auf dem Wasserbade etwas mehr als die berechnete Menge Zinkstaub in kleinen Portionen in den Kolben eingetragen; hiebei war eine geringe Wasserstoffentwickelung zu bemerken und die anfangs dunkelgoldgelbe Lösung färbte sich allmählich schmutziggrün. Nachdem alles Zink zugesetzt worden war,

Digitized by Google

wurden die Kölbchen noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade stehen gelassen, dann vom unverbrauchten Zink abfiltriert und die vereinigten Filtrate mit Wasser auf das circa zehnfache Volumen gebracht. Die grünlichgelbe Flüssigkeit trübte sich etwas und nach einigen Stunden hatte sich unverändertes Papaveraldin in geringer Menge abgeschieden. In die davon befreite Lösung wurde nun Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Zink als Zinksulfid ausgefallen war; hiebei gieng die grünlichgelbe Farbe der Lösung in helles Bernsteingelb über. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Filtrat vom Zinksulfid eingeengt und, nachdem es durch Zusatz von Natriumcarbonat bis an die Grenze der Neutralisation gebracht worden war, mit Ammoniak übersättigt. Der Niederschlag, der dadurch ausfiel, war im Momente des Fällens rein weiß, ballte sich in kurzer Zeit zusammen und setzte sich am Glasstabe und den Wänden des Becherglases fest. Davon ließ er sich aber leicht ablösen und stellte so eine knetbar weiche, schmutzig grüngelbe Masse dar, die an der Luft und unter Wasser unter Nachdunkeln bald erhärtete. Sie wurde mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst. Dabei zeigte die Substanz eigenthümliche Farbenspiele: die schmutziggraue Masse färbte sich auf der dem Boden des Becherglases anhaftenden Seite beim Lösen vorübergehend roth bis violett.

Der erste, ausgiebigste Krystallanschuss aus der dunkel gefärbten, alkoholischen Lösung, etwa 80% des verwendeten Papaveraldins, wurde in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, wobei ein geringer gelber Rückstand blieb, der durch seinen Schmelzpunkt und seine Farbenreaction mit concentrierter Schwefelsäure als Papaveraldin erkannt wurde. Die dunkle Lösung des salzsauren Papaverinols wurde mit Thierkohle entfärbt und sodann die Base nochmals mit Ammoniak gefällt und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen kleinen, nadelförmigen, fast weißen Krystalle zeigten den scharfen Schmelzpunkt 137°. Aus den alkoholischen Mutterlaugen konnten beim weiteren Einengen noch zweite und dritte Krystallfractionen erhalten werden, die auch auf die eben angeführte Weise gereinigt wurden.

Digitized by Google

Analysen von Producten verschiedener Darstellungen ergaben Folgendes:

I. 0·2599 *g* Substanz gaben 0·6415 *g* Kohlensäure.[1]
II. 0·2464 *g* Substanz gaben 0·6091 *g* Kohlensäure und 0·1254 *g* Wasser.
III. 0·1920 *g* Substanz gaben 0·4747 *g* Kohlensäure und 0·1004 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet auf $C_{20}H_{21}NO_5$
	I.	II.	III.	
C.....	67·31	67·42	67·43	67·60
H	—	5·66	5·81	5·91

Das Papaverinol ist, wenn rein, von fast weißer Farbe und zeigt erst nach längerem Liegen an der Luft einen Stich ins Gelbliche. Dadurch schon unterscheidet es sich von dem ausgesprochen gelbgefärbten Papaveraldin, mit dem es im Procentgehalte von C und H nahezu übereinstimmt. Bei weitem auffallender aber ist der Unterschied der Löslichkeitsverhältnisse. Während Papaveraldin nur in Chloroform und Eisessig erheblich, in Alkohol schwer, in Wasser geradezu unlöslich ist, lösen organische Lösungsmittel, wie Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Benzol, Aceton das Papaverinol sehr leicht auf. Aus allen diesen Lösungsmitteln krystallisiert die Base beim Erkalten in kleinen, nadelförmigen, prismatischen Krystallen von verschiedener Länge aus. Auch in Wasser und Äther ist sie nicht unlöslich, kann aber durch ersteres aus der alkoholischen Lösung zum großen Theile gefällt werden. Diese Methode eignet sich gut dazu, fast reines Papaverinol umzukrystallisieren; setzt man der warmen alkoholischen Lösung so viel Wasser zu, als sie eben noch, ohne trübe zu werden, verträgt, so scheidet sich die Base beim Erkalten in rein weißen, dünnen, langen, zu Drusen vereinigten Nadeln ab; ist die Base aber noch in erheblichem Maße verunreinigt, so erscheinen die ausgeschiedenen, weißen Krystallnadeln immer um einen dunklen

[1] Die Wasserbestimmung verunglückte.

Digitized by Google

Punkt gruppiert, da durch das zugesetzte Wasser zuerst die verunreinigende Schmiere ausgefällt wird, die dann den Keim für die Krystallbildung abgibt.

Versuche, messbare Krystalle zu erhalten, hatten insoferne Erfolg, als aus kaltgesättigter, methylalkoholischer Lösung beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels aus dem mit Watte verschlossenen Kölbchen schön ausgebildete, 1 bis 1·5 *mm* lange, glashelle Prismen ausfielen, welche Herr Prof. Dr. Pelikan einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen die große Güte hatte. Er stellte mir Nachstehendes hierüber zur Verfügung, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank sage:

»Krystallographische Bestimmung des Papaverinols.

Krystallsystem: Monoklin mit säulenförmigem Habitus.
Axenverhältnis: $a : b : c = 0{\cdot}6761 : 1 : 0{\cdot}3408.$
$s = 116° 32' 50.$
Beobachtet Formen: $b = (010)$
$c = (001)$
$m = (110)$
$n = (120)$
$r = (434)$

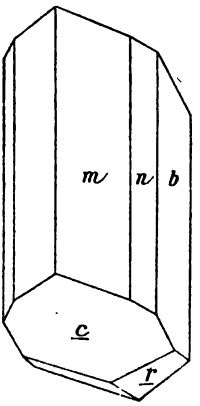
Die Flächen der Krystalle sind fast durchwegs schlecht ausgebildet, zeigen grubige Vertiefungen und Streifungen, so dass also die Messungen keinen sehr hohen Grad von Genauigkeit besitzen.

Winkel	Gemessen	Berechnet	Anmerkung
$b : n$	39° 45'		
$m : n$	19	19° 15'	
$m : m$	62 20		
$c : m$	67 31		
$r : r$ über $\bar{1}01$	27 50	28 30	Die Rechnung liefert für beide Axen $a : c$ übereinstimmend den Wert:
$r : m$	78 7		$0{\cdot}728\ a$ $0{\cdot}728\ c.$

Digitized by Google

Die Figur stellt einen Krystall von rückwärts betrachtet dar.

Einen weiteren Unterschied, welcher auch der Mittelstellung des Papaverinols zwischen Papaverin und Papaveraldin entspricht, zeigt es bei der Salzbildung und bei der Farbenreaction mit concentrierter Schwefelsäure. Die Salze des Papaverins sind farblos, manche, besonders das saure Oxalat, auch schwer löslich; die Salze des Papaveraldins sind insgesammt intensiv citronengelb gefärbt und nur in saurer Lösung beständig; die Salze des Papaverinols endlich sind in Lösung schwach gelb gefärbt. In Krystallen konnten sie aus den wässerigen Lösungen nicht erhalten werden: Beim Einengen derselben blieb ein gelblicher, spröder, glasglänzender Lack zurück. Auch das Verhalten gegenüber concentrierter Schwefelsäure charakterisiert das Papaverinol. Während Papaverin, wenn es rein ist, von kalter, concentrierter Schwefelsäure farblos aufgenommen wird, und erst beim Erwärmen Blauviolettfärbung eintritt, anderseits Papaveraldin sich in derselben mit feurig gelbrother Farbe auflöst, wird concentrierte Schwefelsäure, durch die geringste Menge Papaverinol, intensiv rothviolett gefärbt. Beim Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe und die Lösung des Sulfates zeigt nur einen Stich ins Gelbliche. Macht man den Versuch auf einem Uhrglase, so wird die Probe nach ein- bis zweistündigem Stehen an der Luft durch Wasseranziehung farblos, wenn die verwendete Base rein war; war sie dagegen mit Papaveraldin verunreinigt, so bleibt eine gelbe Färbung zurück.



Papaverinol.
(Ansicht von rückwärts.)

Papaverinolchlorhydrat.

In verdünnter Salzsäure ist das Papaverinol sehr leicht löslich; die gelbliche Lösung zeigt aber beim Einengen in dem schon erwähnten, lackartigen Rückstand nur Spuren von Krystallisation. Da auch ein Versuch, das Salz aus alkoholischer Lösung krystallisiert zu erhalten, erfolglos blieb, wurde die Base in trockenem Äther gelöst und trockenes Salzsäuregas ein-

Digitized by Google

geleitet. Ein schwach gelblich gefärbter, flockiger Niederschlag fiel aus und am Einleitungsrohr setzte sich eine dunkler gelbgefärbte Substanz an. Abfiltriert blieb eine klebrige, gelbliche Masse zurück, die nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure krystallinische Structur zeigte. Sie wurde in Alkohol gelöst und Äther bis zur beginnenden Trübung zugesetzt; nach einigen Stunden hatten sich schöne, gelbliche, zu morgensternförmigen Drusen vereinigte Krystallnadeln abgeschieden. Daneben waren einige intensiver gelbgefärbte Prismen zu bemerken, die, durch Auslesen gesondert, sich in der Capillare erhitzt und gegenüber Schwefelsäure ebenso verhielten, wie die helleren Krystalle. Die Substanz begann sich von 180° an dunkler zu färben, bei 200° zu schmelzen und war bei 202° zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen. Eine Analyse ergab:

0·6274 *g* Substanz verbrauchten 16·1 cm^3 einer zehntelnormalen Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_5HCl$
HCl.....	9·36	9·31

Herr Professor Pohl hatte die Güte, das salzsaure Papaverinol auf seine physiologischen Wirkungen zu prüfen. Für die mir darüber zur Verfügung gestellten Beobachtungen sage ich ihm hiemit meinen Dank.

»Das salzsaure Papaverinol ruft an Fröschen, nach Dosen von 0·01 bis 0·02 *g*, eine cerebral ausgelöste, motorische Parese (Narkose) bei Erhaltenbleiben der Reflexerregbarkeit hervor. Am Herzen wird Verlangsamung der Schlagfolge, schließlich diastolischer Stillstand beobachtet, der vorübergehend durch mechanische Reize, nicht durch Atropin aufgehoben werden kann: es lähmt das Papaverinol somit die endocordialen, excitomotorischen Nerven.

An der Stelle der Giftapplication werden die Muskeln weiß, starr, unerregbar. Die neuromusculare Erregbarkeit der übrigen Muskeln bleibt normal. Am Kaninchen rufen 0·25 *g* pro Kilo (subcutan gereicht) leichte Schlafsucht mit Katalepsie der

Digitized by Google

Muskeln, sodann, 15 bis 20 Minuten nach der Injection, stundenlang sich immer wieder einstellende klonische, coordinierte Krampfbewegungen (Pikrotoxintypus) ohne Steigerung der Reflexerregbarkeit hervor. Daneben besteht Puls- und Respirationsverlangsamung, sowie Absinken der Körpertemperatur (von 38·7° bis auf 28·5°). Die Corneal- und Extremitätenreflexe bleiben während der ganzen Dauer der Vergiftung erhalten. Aus dem tiefsten Stadium der allgemeinen Parese, der Erschöpfung und des Temperaturabfalles kann nach Stunden völlige Erholung eintreten.

Blutdruckversuche mit intravenöser Injection des Giftes lehren, dass erst Dosen von 0·24 bis 0·28 *g* dauernde Pulsverlangsamung und tödtliche Blutdrucksenkung hervorrufen.

Die Papaverinolwirkung ähnelt in allen Hauptsymptomen der Papaverinwirkung, nur sind die Krämpfe beim Warmblüter kräftiger und andauernder als nach Papaverin.

Die Fähigkeit, moduläre Krämpfe auszulösen, sowie die Körpertemperatur herabzusetzen, theilt das Papaverinol mit dem Papaverin, sowie mit zahlreichen anderen Opiumbasen.«

Papaverinolchlorhydrat-Platinchlorid.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur wässerigen Lösung des Chlorhydrates fiel ein gelber Niederschlag aus, der mehreremale aus salzsäurehältigem Wasser umkrystallisiert, in zu kugeligen Aggregaten vereinigten, kleinen, orangegelben Nadeln erhalten wurde. In der Capillare erhitzt, trat bei 152° Bräunung ein und bei 168° war die Substanz unter Zersetzung geschmolzen. Die Analyse ergab:

I. 0·2437 *g* Substanz gaben 0·3828 *g* Kohlensäure und 0·0900 *g* Wasser.
II. 0·2236 *g* Substanz gaben 0·0386 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_{20}H_{21}NO_5HCl)_2PtCl_4$
C	42·84	—	42·86
H	4·10	—	3·93
Pt	—	17·26	17·41

Digitized by Google

Pikrinsäureverbindung.

Der alkoholischen Lösung des Papaverinols wurde eine kaltgesättigte alkoholische Lösung der molecularen Menge Pikrinsäure zugesetzt. Es fiel ein gelber Niederschlag aus, der mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, in gelben, einen Stich ins Grünliche zeigenden, prismatischen Krystallen erhalten wurde, welche in der Capillare erhitzt, von 155° an dunkler wurden, bei 168° zu schmelzen begannen und bei 171° unter Gasentwickelung zu einer schwarzen Masse geschmolzen waren. Die Analyse ergab:

0·2107 *g* Substanz gaben 0·4118 *g* Kohlensäure und 0·0795 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_5 . C_6H_3N_3O_7$
C.....	53·30	53·42
H.....	4·19	4·10

Obwohl das Papaverinol als ein mit Papaverin nicht identisches Reductionsproduct des Papaveraldins nur die oben angegebene Constitution haben konnte, musste ich doch den directen Nachweis der alkoholischen Hydroxylgruppe erbringen. Zu diesem Zwecke habe ich folgende Versuche angestellt:

Acetylproduct.

Papaverinol wurde mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid und der drei- bis vierfachen Menge frisch geschmolzenen Natriumacetats in einem Kölbchen 5 Minuten lang gekocht, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte. Nach dem Erkalten wurde sie in Wasser gegossen und, nachdem das überschüssige Anhydrid sich in Säure umgesetzt hatte, mit Natriumcarbonat gefällt. Der Niederschlag, der sich ähnlich verhielt, wie die unveränderte Base, war auch in Alkohol leicht löslich, unterschied sich aber dadurch vom Papaverinol, dass er auch von Äther leicht aufgenommen wurde. Er konnte aber daraus ebensowenig wie aus Chloroform, Aceton, Benzol oder

Digitized by Google

Ligroin in Krystallen erhalten werden. Da das Benzoylproduct, wie nachstehend beschrieben, eine krystallisierte Pikrinsäureverbindung lieferte, wurde auch mit dem Acetylproducte ein diesbezüglicher Versuch gemacht, aber mit negativem Erfolge.

Benzoylproduct.

Die Base wurde mit 6 Theilen Benzoylchlorid und 50 Theilen einer 20% Kalihydratlösung in einem Kölbchen geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Das Reactionsproduct stellte eine gelbliche, halbweiche Masse dar, die, mit Wasser gewaschen, wohl erhärtete, aber nicht krystallinisch wurde. Sie enthielt noch etwas Benzoesäure, welche durch Absublimieren im Vacuum und durch Behandlung mit Äther entfernt werden konnte. Aber auch so gereinigt, krystallisierte die Substanz aus Alkohol, Chloroform oder Eisessig nicht, welche alle gute Lösungsmittel für sie sind. Hingegen wurde durch Zusatz einer molecularen Menge Pikrinsäure zur alkoholischen Lösung des Benzoylproductes die Pikrinsäureverbindung desselben als gelber Niederschlag erhalten, der noch mehrmals umkrystallisiert, aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln anschoss. Beim Erwärmen in der Capillare beginnt die Substanz bei 118° weich zu werden und ist bei 126° zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen, die sich allmählich dunkler färbt. Die Analyse ergab:

0·2059 *g* Substanz gaben 0·4334 *g* Kohlensäure und 0·0793 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{33}H_{28}N_4O_{13}$
C.....	57·40	57·56
H.....	4·27	4·07

Der Versuch, durch Zerlegen der Pikrinsäureverbindung mit Ammoniak das Benzoylproduct in Krystallen zu erhalten, führte zu keinem befriedigenden Resultate.

Digitized by Google

p-Brombenzoylproduct.

1 Mol. der Base wurde entsprechend dem von Skraup für das Benzoylieren empfohlenen Verhältnisse mit 7 Mol. Kalihydrat, welche in der 10fachen Menge Wasser gelöst waren, und 5 Mol. *p*-Brombenzoylchlorid in einem Kölbchen geschüttelt, bis der Geruch des Säurechlorides verschwunden war. Hiebei wurde Sorge getragen, dass die Flüssigkeit sich nicht erwärme. Das erhaltene Reactionsproduct stellte wiederum eine zusammengeballte, halbweiche, gelbliche Masse dar, die sich unter Wasser zu einem weißen Pulver zerdrücken ließ. Sie wurde in Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich die noch haften gebliebene, überschüssige *p*-Brombenzoesäure ab. Aus der Mutterlauge konnten aber selbst bei starker Concentration keine Krystalle erhalten werden. Es wurde daher der alkoholischen Lösung Äther bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Nach einigen Stunden hatte sich ein gelblichweißer Krystallsand abgeschieden, der den Schmelzpunkt 190° und die für das Papaverinol charakteristische Farbenreaction mit concentrierter Schwefelsäure zeigte. Durch öftere Wiederholung dieser Operation wurde die Substanz etwas heller und der Schmelzpunkt stieg auf 194°.

Eine Brombestimmung lieferte folgende Zahlen:

0·2870 *g* Substanz gaben 0·0738 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{21}NBrO_6$
Br	15·04	14·90

Durch Verseifung mit verdünnter Kalilauge konnte das Papaverinol aus dem Ester zurückgewonnen werden.

Phenylcarbaminsäureester.

1 *g* Papaverinol wurde mit der molecularen Menge Phenylisocyanat rasch zum Sieden erhitzt. Die gelbe Lösung erstarrte

Digitized by Google

beim Erkalten zu einer glasigen Masse. Mit Benzol, zur Entfernung des überschüssigen Phenylisocyanates verrieben, zerfiel diese zu einem weißen Pulver, das nach der Verjagung des Benzols mit Wasser gewaschen, aus Alkohol in kleinen, harten, durchsichtigen, prismatischen Krystallen anschoss. Von einer geringen Menge Diphenylharnstoff durch nochmaliges Umkrystallisieren befreit, schmilzt die Substanz bei 180° unter lebhafter Gasentwickelung. Eine N-Bestimmung lieferte folgende Zahlen:

0·1429 *g* Substanz gaben bei $B = 746$ *mm* und $t = 21·5°$ $V = 7·75$ *cm*³ N.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_{27}H_{26}N_2O_6$
N.....	6·04	5·90

Diese Derivate des Papaverinols bestätigen die Annahme eines alkoholischen Hydroxyls in demselben.

Was die Bindung des N-Atomes anbelangt, so ist diese wie im Papaverin tertiär. Das Papaverinol muss also mit Halogenalkylen Additionsproducte geben. Dargestellt wurden:

Papaverinolmethyljodid.

Die Base wurde mit überschüssigem Methyljodid im Einschmelzrohre ungefähr eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt und der gelbe Rohrinhalt nach dem Erkalten in Wasser gelöst. Aus der heißen Lösung schieden sich beim Erkalten neben geringer Menge einer bräunlichen Schmiere kugelige, harte, makroskopisch nicht als Krystalle erkennbare Aggregate aus, deren gelbe Farbe durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser bedeutend heller wurde. In Alkohol ist das Additionsproduct leicht löslich, ebenso in Methylalkohol, woraus es in feinen, mikroskopisch kleinen Nadeln krystallisierte, während es aus der äthylalkoholischen Lösung durch Fällung mit Äther in langen, dünnen, zu Drusen vereinigten Nadeln gewonnen werden konnte. In der Capillare erhitzt, beginnt die Substanz bei 180° sich zu röthen, bei 185° zu schmelzen und ist bei 188°

Digitized by Google

zu einer Flüssigkeit von der Farbe des Kaliumbichromates geschmolzen, die sich bei 190° zersetzt. Bei schnellem Erhitzen trat die Röthung erst bei 190° ein und war die Substanz bei 200° unter Zersetzung geschmolzen. Die Analyse ergab:

I. 0·1969 *g* Substanz gaben 0·3644 *g* Kohlensäure und 0·0866 *g* Wasser.
II. 0·1921 *g* Substanz gaben 0·0897 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_5CH_3J$
	I.	II.	
C.....	50·48	—	50·70
H.....	4·89	—	4·83
J	—	25·28	25·55

Papaverinolmethylchlorid.

Das Jodid wurde in Wasser gelöst und mit frischgefälltem überschüssigem Chlorsilber geschüttelt, bis im Filtrate Jod nicht mehr nachweisbar war. Das Filtrat wurde nun eingeengt und hinterließ eine dicht filzige, weiße, krystallinische Masse. Da eine Reinigung derselben durch Umkrystallisieren aus Wasser wegen ihrer Leichtlöslichkeit nicht erzielt werden konnte, Alkohol als sehr gutes Lösungsmittel auch keinen Erfolg in dieser Hinsicht aufwies, wurde der nach dem Verdunsten der wässerigen Lösung erhaltene krystallinische Rückstand auf der Thonplatte von der anhaftenden Mutterlauge befreit, in möglichst wenig Alkohol gelöst und Äther bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Nach einiger Zeit hatte sich ein rein weißes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallmehl abgesetzt. Das Chlorid zeigt ebensowenig wie das Jodid einen scharfen Schmelzpunkt. Bei 160° begann die Substanz roth zu werden, bei 178° zu schmelzen und war bei 182° unter Gasentwickelung zu einer rothen Flüssigkeit geschmolzen. Concentrierte Schwefelsäure löst das Chlorid mit feurigrother Farbe auf.

Digitized by Google

Papaverinoläthylbromid.

Da ein Versuch, dieses Additionsproduct durch Erhitzen der Base mit überschüssigem Äthylbromid unter Rückfluss und vorgelegtem Quecksilber darzustellen, misslungen war, wurde das Papaverinol mit überschüssigem Halogenalkyl in der Druckflasche durch einige Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der gelbliche Flascheninhalt mit Wasser ausgezogen und vom ungelöst gebliebenen Rückstande, der unverändertes Papaverinol war, abfiltriert. Beim Einengen des Filtrates blieb ein gelber Syrup zurück, der auch in Alkohol leicht löslich war, aber beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder nur amorph erhalten wurde. Der Rückstand wurde deshalb in Alkohol gelöst und Äther bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Nach einigen Stunden war der Boden des Gefäßes mit sehr hübschen, kleinen, prismatischen, einen Stich ins Gelbliche zeigenden Krystallen besetzt, die nochmals auf dieselbe Weise umkrystallisiert, in der Capillare folgendes Verhalten zeigten. Bei 157° begann sich die Substanz zu röthen, bei 167° zu schmelzen und war bei 172° unter Gasentwickelung zu einer braunrothen Flüssigkeit geschmolzen. Durch schnelles Erhitzen konnte der Schmelzpunkt um 10 bis 15° erhöht werden. Die Analyse ergab:

I. 0·2033 *g* Substanz gaben 0·4236 *g* Kohlensäure und 0·1049 *g* Wasser.

II. 0·2378 *g* Substanz verbrauchten 5·15 *cm*³ einer zehntelnormalen Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet auf $C_{20}H_{21}NO_5C_2H_5Br$
	I.	II.	
C.....	56·82	—	56·89
H.....	5·74	—	5·60
Br.....	—	17·32	17·24

Digitized by Google

Papaverinolbenzylchlorid.

Die Base wurde mit einem Überschusse von Benzylchlorid durch zwei Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der dunkelgelben Lösung schied sich allmählich eine gelbe, krystallinische Masse ab. Als diese nicht mehr zunahm, wurde die Flüssigkeit abgegossen und der in Wasser leicht lösliche krystallinische Rückstand durch Wasserdampf von dem noch anhaftenden Benzylchlorid befreit. Beim Einengen der Lösung zeigte sich wohl ein feiner, gelblicher Krystallsand; da aber wegen der Leichtlöslichkeit eine Reinigung auf diese Weise nicht zu erwarten war, wurde der Rückstand wiederum in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Nach einiger Zeit hatten sich feine, nadelförmige, zu büscheligen Aggregaten vereinigte Krystalle abgeschieden, die auf dem Filter gesammelt, eine schwach gelbgefärbte, verfilzte Masse darstellten. Nach nochmaliger Behandlung mit Alkohol und Äther war ihr Verhalten in der Capillare Folgendes: Von 150° an begann sich die Substanz zu röthen, bei 170° zu schmelzen und war bei 178° zu einer rothen Flüssigkeit geschmolzen, die sich bei 180° zersetzte. Von concentrierter Schwefelsäure wird das Papaverinolbenzylchlorid in der Kälte farblos aufgenommen, erst beim Erwärmen ist geringe Gelbfärbung zu bemerken. Die Analyse ergab:

I. 0·2625 *g* Substanz gaben 0·6468 *g* Kohlensäure und 0·1433 *g* Wasser.

II. 0·2496 *g* Substanz verbrauchten 5·2 cm^3 einer zehntelnormalen Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_5C_7H_7Cl$
	I.	II.	
C.....	67·20	—	67·29
H.....	6·07	—	5·81
Cl.....	—	7·40	7·37

Digitized by Google

Weitergehende Differenzen in den physiologischen Wirkungen des Papaverins und Papaverinols konnten erwartet werden, wenn in letzterem der Wasserstoff des Hydroxyls durch Methyl ersetzt worden war. Wie aber vorausgesehen werden konnte, gelang es nicht, das Papaverinol, als secundären Alkohol, zu alkylieren. Sowohl die verschiedenen Versuche, die angestellt wurden, um durch Einwirkung von Methyljodid in alkalischer Lösung den Papaverinolmethyläther darzustellen, als auch die allgemeine Methode der Umsetzung des Alkoholats mit Methyljodid führten zu keinem Resultate. Immer wurde die Hauptmenge des angewandten Papaverinols als solches zurückgewonnen und daneben konnten in mehr oder weniger beträchtlicher Menge Papaverinolmethyljodid und Papaveraldin isoliert werden. Besonders bei dem zuletzt angeführten Versuche war die Menge des Papaveraldins auffallend groß, wiewohl die starke Phosphorescenz der Lösung, die beobachtet werden konnte, auf einen Oxydationsvorgang schließen ließ. Da auch beim Umkrystallisieren des Papaverinols sehr oft das Vorhandensein von Papaveraldin constatiert werden konnte, lag die Vermuthung nahe, dass sich die Base, in alkoholischer Lösung erwärmt, zumal bei Gegenwart von Kalihydrat, oxydiere. Und dies bestätigte sich auch, wie folgender Versuch zeigt:

Reines Papaverinol, schön ausgebildete, weiße Krystalle von scharfem Schmelzpunkte 137°, wurde in Alkohol gelöst und 12 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht, während ein langsamer Sauerstoffstrom durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Die Lösung färbte sich dunkler, schied aber nichts aus. Sodann wurde etwas Kalihydrat zugesetzt und weitere 12 Stunden unter obigen Bedingungen erhitzt. Auch so war kein Niederschlag von Papaveraldin zu bemerken. Als aber nach dem Einengen der Rückstand in Methylalkohol gelöst wurde, blieb eine erhebliche Menge reinen Papaveraldins zurück und auch aus der Lösung fiel neben den prismatischen, nadelförmigen Krystallen des Papaverinols der feine Krystallsand des Papaveraldins aus.

Da das Papaverinol nach seiner oben angeführten Constitutionsformel ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält,

Digitized by Google

war es von Interesse, die racemische Form in die beiden activen Componenten zu spalten.

Bei den diesbezüglich ausgeführten Versuchen, die leider resultatlos verliefen, ergab sich Folgendes:

Das saure weinsaure Salz des Papaverinols wurde durch Vereinigung der molecularen Mengen Säure und Base dargestellt. Die gelbgefärbte, wässerige Lösung wurde beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure zu einem dicken Syrup, ohne Krystalle auszuscheiden. Auch die alkoholische Lösung hinterließ einen amorphen Rückstand und ebensowenig hatte ein Ätherzusatz zu letzterer den gewünschten Erfolg.

Da es Amé Pictet[1] nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen war, das *n*-Methyltetrahydropapaverin mit Chinasäure in die beiden activen Componenten zu zerlegen, benützte ich dieses Reagens zu einem weiteren Versuche:

Die molecularen Mengen von Papaverinol und Chinasäure wurden in Alkohol gelöst und die heißen Lösungen vereinigt. Beim Erkalten schied sich nichts ab und auch ein Ätherzusatz verursachte keine Fällung. Nach zwei Tagen waren wohl große, bis 2 *mm* lange Krystalle ausgefallen, die aber als Papaverinol erkannt wurden, und aus der sauren Mutterlauge konnte das Salz auch nicht in reinen Krystallen erhalten werden. Die ausgeschiedene sowohl, wie die aus der Salzlösung durch Fällen mit Ammoniak zurückgewonnene Base wurden im Polarisationsapparate geprüft, waren aber optisch inactiv.

William Jackson Pope und Stanley John Peachey[2] haben vor kurzer Zeit auch das Tetrahydropapaverin in seine beiden activen Componenten zerlegt, und zwar benützten sie dazu die von Kipping und Pope[3] beschriebene Dextro-α-Bromcampher-sulfonsäure. Ich bin momentan damit beschäftigt, diese Säure darzustellen, um mit ihr weitere Versuche zur Spaltung des Papaverinols zu machen.

---

[1] Chemikerzeitung, XXIV, 161.

[2] Soc. 73, 893.

[3] Soc. 67, 356.

Digitized by Google

Schließlich komme ich noch gerne der angenehmen Pflicht nach, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. G. Goldschmiedt, für die Liebenswürdigkeit, mit der er meine Arbeiten durch Rath und That unterstützte und mir einen großen Theil des wertvollen Ausgangsmateriales überließ, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Zur Constitution der Chinaalkaloide.

(VI. Mittheilung.)

Die Überführung der Cincholoiponsäure in eine stickstofffreie Säure

von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

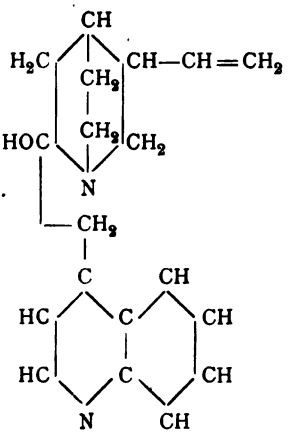
(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

Die Untersuchung der Constitution der Chinaalkaloide, die in einem längeren Zeitraume vorzüglich von Königs und mir vorgenommen worden ist, hat zu einem gewissen Abschlusse geführt, und Königs hat vor einiger Zeit für das Cinchonin und einige seiner Abbauproducte Formulierungen veröffentlicht, welche nach dem gegenwärtigen Stande die wahrscheinlichsten sind.

Die dem Cinchonin zukommende Formel ist nach Königs

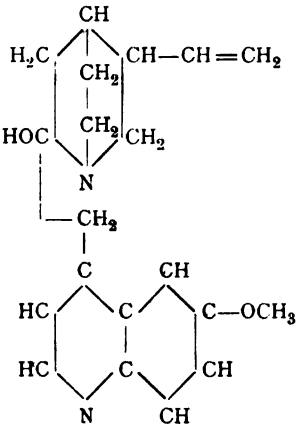
(Cinchonin)



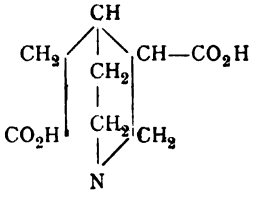
Digitized by Google

Berücksichtigt man die Beziehungen, welche nach meinen Untersuchungen zwischen Cinchonin und Chinin bestehen, so gelangt man für letzteres zu der Formel:

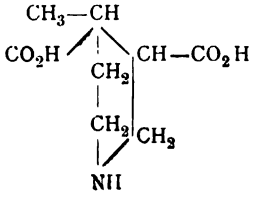
(Chinin)



Bei den von Königs angestellten Beobachtungen wird vorausgesetzt, dass der bei der Oxydation des Cinchonins entstehenden Cincholoiponsäure die Constitutionsformel



d. i. die der Piperidin-3-Methylsäure-4-Äthylsäure zukomme, was mit ihrem Verhalten allerdings vollkommen in Einklang steht. Soweit sie aber studiert ist, kann für sie die Formel einer Piperidin-3-Methylsäure-4-Methyl, 4-Methylsäure



Digitized by Google

mit ganz demselben Rechte in Betracht kommen und dann für das Cinchonin und Chinin eine demgemäß veränderte Formulierung.

Es ist zwar unbestreitbar, dass die von Königs vorzüglich berücksichtigte Formel für den Übergang von Cinchonin in Apocinchen, dessen Constitution Königs festgestellt hat, eine einfachere Erklärung zulässt, als die andere Formel; es kann aber deshalb dieser Übergang doch noch nicht als abschließender Beweis für die Constitution des Cinchonins und Chinins genügen. Denn der Übergang von Cinchonin, beziehlich des aus diesem entstehenden Cinchens in Apocinchen erfolgt unter Umständen, die in mehr als einer Hinsicht auffällig sind und ist ohne tiefergreifende Umlagerungen überhaupt nicht erklärlich.

Im Gegentheile, ist die Constitution der Säure genau festgestellt, so wird auch der Mechanismus der Umwandlung von Cinchen in Apocinchen auf festere Grundlagen gebracht, dessen Constitution durch die classischen Untersuchungen von Königs außer Zweifel ist.

Demzufolge scheint es unerlässlich, die Untersuchung der Cincholoiponsäure so weit zu führen, dass die erwähnte Unsicherheit verschwindet.

Dieses ist nun durch weiteres Studium des Methyljodidmethylcincholoiponsäureesters gelungen, den ich schon vor längerer Zeit beschrieben habe.[1]

Wie damals mitgetheilt worden, ist dieser ein quaternäres Jodid, das, mit Kaliumcarbonat erwärmt, in ein isomeres Jodid übergeht. Beim Erhitzen mit Ätzkali wird es jedoch tiefer verändert.

Über letztere Reaction soll heute berichtet werden.

Wird Jodmethylcincholoiponsäuredimethylester, der in der Folge kurzweg »Jodmethylester« genannt werden soll, mit concentrierter Kalilauge erwärmt, so spaltet er Jodwasserstoff ab und geht in ein jodfreies ätherlösliches Öl über, welches der Diäthylester einer jodfreien zweibasischen Säure ist und einmal gebildet selbst von alkoholischer Kalilauge nur sehr langsam verseift wird.

[1] Monatshefte, 1896, 389.

Digitized by Google

Gleichzeitig entsteht unter Verseifung die freie Säure selbst. Wird die Zerlegung jedoch mit verdünnter Kalilauge vorgenommen, dann kann das Auftreten von Öl vollständig vermieden werden, der Jodmethylester geht vollkommen in Lösung, welche dann ausschließlich die stickstoffhältige jodfreie Säure enthält.

Die Reaction verlauft äußerlich ganz ähnlich wie die Zerlegung ähnlicher Verbindungen mit Ätzkali, z. B. des Jodmethylates des Tropinsäureesters, die unter Austritt von Jodwasserstoff entstehenden Verbindungen sind aber ganz anders constituiert. Während z. B. Willstädter aus dem Tropinsäureesterjodmethylat unter Sprengung des Ringes eine ungesättigte Säure mit offener Kette, die Methyltropinsäure erhielt, welche bei weiterer und energischerer Einwirkung von Ätzkali unter Abspaltung von Dimethylamin und Ameisensäure eine gesättigte Dicarbonsäure, die Adipinsäure liefert, ist bei dem »Jodmethylester« der Cincholoiponsäure der Austritt von Jodwasserstoff mit neuerlicher Ringschließung verbunden.

Dies geht aus folgenden Thatsachen hervor:

Die bei Einwirkung von Ätzkali entstehende stickstoffhältige Säure hat keinerlei Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung. Kochen mit Chromsäure, mit Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat verändert sie nicht, und in allen Fällen, wo der Nachweis versucht wurde, konnte sie fast quantitativ wieder zurückgewonnen werden. Sie addiert allerdings Brom, das Additionsproduct ist aber äußerst unbeständig, geht leicht in die ursprüngliche Säure über und ist nach all seinen sonstigen Eigenschaften als durch Bindung von Brom am Stickstoff entstandenes Perbromid aufzufassen.

Da die Säure ihrer Zusammensetzung nach aber eine gesättigte Verbindung mit offener Kette nicht sein kann, muss sie ringförmig constituiert und infolge ihrer Beständigkeit gegen Permanganat deshalb eine gesättigte cyclische Verbindung sein.

Eine solche könnte derart entstehen, dass der Piperidinring erhalten bleibt und aus der $N—(CH_3)_2$-Gruppe ein Methyl in den Kern an die Stelle des mit Jod als Jodwasserstoff ausgetretenen Wasserstoffatoms tritt. Diese Möglichkeit wird aber dadurch ausgeschlossen, dass in der neuen Säure die zwei

Digitized by Google

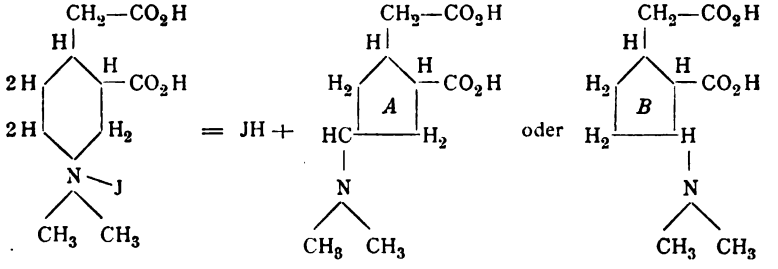
Methylgruppen nachweislich mit dem Stickstoffe nach wie zuvor verbunden sind, denn die nach Herzig-Meyer ausgeführte Bestimmung der mit dem Stickstoffe verbundenen Alkylreste gab Zahlen, die für zwei Alkyle sehr gut stimmen.

Dass die neue Säure noch immer tertiär gebundenen Stickstoff enthält, geht überdies auch daraus hervor, dass sie, mit Jodmethyl erwärmt, wiederum 1 Mol. derselben addiert.

Nach allen Analogien ist die Bildung eines Pentanringes die allerwahrscheinlichste. Wäre ein anderer Ring, etwa ein Tetranring, entstanden, hätten sich auch Alkylseitenketten bilden müssen. Diese sind aber angesichts der großen Widerstandsfähigkeit der Säure gegen Oxydationsmittel so gut wie ausgeschlossen.

Unter diesen Voraussetzungen liegt es am nächsten, die Säure als dimethylamidiertes Derivat einer Cyclopentanverbindung aufzufassen. Wie nachstehende Formeln zeigen, kann eine solche in zweifacher Weise erfolgen, je nachdem die Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff zunächst dem Carboxyl oder weiter entfernt gelöst wird.

Methyl-Cincholoiponsäure-Methyljodid



Thatsächlich entsteht auch der Ester der Säure in zwei Modificationen, die eine allerdings nur in sehr kleiner Menge.

Der Cyclopetanring erklärt auch die große Widerstandsfähigkeit der Säure gegen schmelzendes Ätzkali.

Dieses greift die Säure erst bei sehr hoher Temperatur unter Abspaltung von Dimethylamin an. Andere Amine oder Ammoniak treten hiebei nicht auf.

Digitized by Google

In theilweiser Berichtigung der früheren Angaben liegt die Temperatur, bei welcher die Reaction energisch eintritt, bei 270 bis 280°.

Bemerkenswert ist, dass Oxalsäure bei der Kalischmelze nur dann auftritt, wenn die Zersetzungstemperatur langsam erreicht wird, aber auch nicht in Spuren nachzuweisen war, wenn man möglichst rasch bis auf 270 bis 280° erhitzte.

Neben flüchtigen Säuren, unter diesen in kleiner Menge Ameisensäure, entsteht als Hauptproduct eine gut krystallisierende Säure, welche dreibasisch und nach der Formel $C_8H_{12}O_6$ zusammengesetzt ist. Die Säure wird durch Jodwasserstoffsäure auch bei 140° nicht angegriffen und ist gegen Kaliumpermanganat vollkommen beständig.

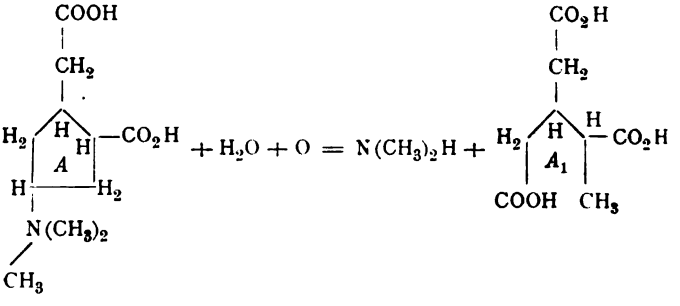
Die Bildung der Säure geht also nach der Gleichung

$$(CH_3)_2N-C_6H_9(CO_2H)_2+H_2O+O = \\ = (CH_3)_2NH+C_5H_9(COOH)_3$$

vor sich, es findet Abspaltung von Dimethylamin und Oxydation, nicht aber wie bei der Methyltropinsäure Zersplitterung der Kohlenstoffkette statt, sondern der mit der $(CH_3)_2N$-Gruppe verbunden gewesene Kohlenstoffcomplex bleibt erhalten.

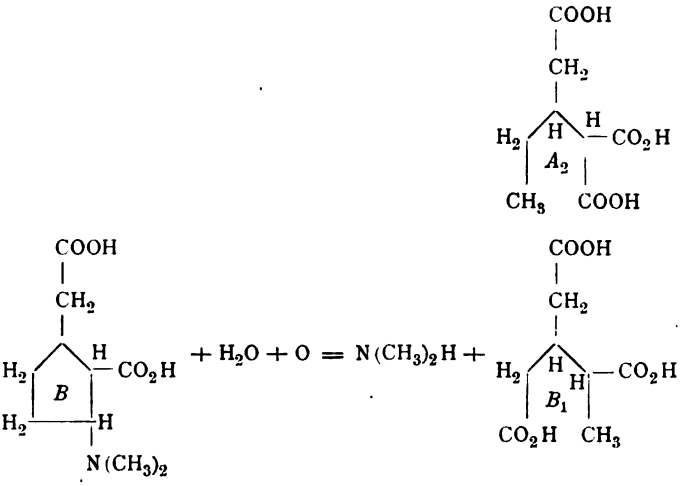
Die entstandene dreibasische Säure muss nach Zusammensetzung und Verhalten gesättigt mit offener Kette sein.

Aus jeder der zwei formulierten isomeren Cyclopetanverbindungen kann eine derartige Säure in zweifacher Weise entstehen, je nachdem der mit dem Stickstoffe verbundene Kohlenstoff die Carboxylgruppe liefert und der benachbarte eine Methylgruppe oder umgekehrt.

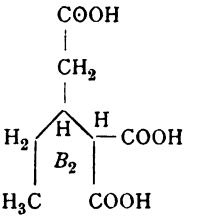


Digitized by Google

oder



oder



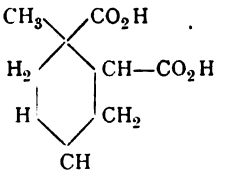
Da aber $A_1 = B_1$ und $A_2 = B_2$ ist, sind nur zwei Säuren zu erwarten, ob nun die eine oder die andere, schließlich ob beide stickstoffhältige Säuren A und B vorgelegen sind.

Von diesen zwei Säuren ist aber jene, welcher die Formel $A_2 = B_2$ zukommt, wenig wahrscheinlich, weil sie eine substituierte Malonsäure vorstellt, die wahrscheinlich schon in der Kalischmelze unter Abspaltung von CO_2 in eine zweibasische Säure $C_7H_{12}O_4$ übergehen müsste, sicher aber beim anhaltenden Erhitzen, während die erhaltene Verbindung mit Jodwasserstoff mehrere Stunden auf 140° erhitzt, ganz unverändert blieb. Es kommt daher nur die Formel $A_1 = B_1$ in Betracht.

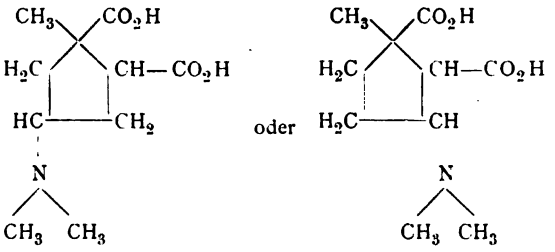
Vorausgesetzt nun, die gemachten Annahmen seien alle richtig und die Cincholoiponsäure hätte die im Anfange vorerst ins Auge gefasste Constitution, so sollte die durch die erwähnten Reactionen erhaltene stickstofffreie Säure A_1, die Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure sein, deren Formel in A_1 dargestellt ist.

Digitized by Google

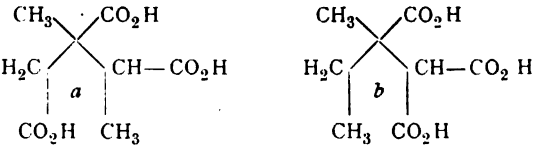
Wenn aber die Cincholoiponsäure die früher erwähnte Formel nicht hat, sondern die Formel



dann würde sie als »Jodmethylester« mit Kalilauge zersetzt die zwei stickstoffhältigen Säuren



geben, von denen jede unter Austritt von Dimethylamin und Anlagerung von Wasser und Sauerstoff wieder in zweierlei Art gespalten werden könnte, wobei aber, ebenso wie früher auseinandergesetzt, doch wieder nur zwei stickstofffreie Säuren entstehen könnten, welche wären:



von denen *b* als substituierte Malonsäure aus den früher erwähnten Gründen wiederum außer Betracht bleiben muss, und *a* die Pentandisäure-2-Methyl-3-Methyl-3-Methylsäure ist.

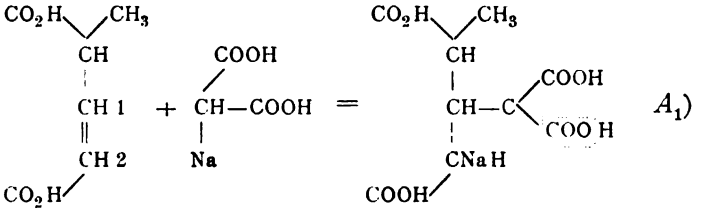
Und somit lässt sich die Entscheidung, ob die Cincholoiponsäure die eine oder die andere Constitution hat und ebenso Cinchonin und Chinin, dadurch treffen, dass man feststellt, ob die aus der Cincholoiponsäure erhaltene stickstofffreie Säure die Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure oder die Pentandisäure-2-Methyl-3-Methyl-3-Methylsäure ist.

Digitized by Google

Auf analytischem Wege würde dieses außerordentlich schwierig gewesen sein und überdies einen Aufwand von Material erfordert haben, wie es mir nicht zur Verfügung stand.

Dafür ließ sich eher hoffen, auf synthetischem Wege die Frage zu lösen.

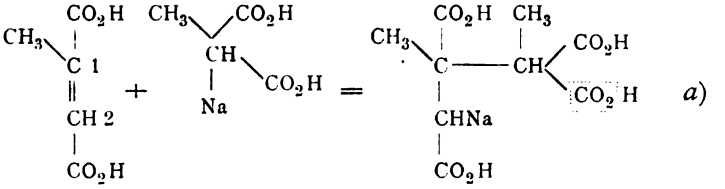
Die Säure A_1 wird vermuthlich aus dem Methylglutaconsäureester durch Anlagerung von Natriummalonsäureester entstehen,



A_1)

da nach allen bisherigen Erfahrungen bei Addition des Natriummalonsäureesters das Na an das mit 2 bezeichnete, der Malonsäurerest an das mit 1 bezeichnete Kohlenstoffatom angelagert und die durch Addition entstehende vierbasische Säure als substituierte Glutarsäure leicht Kohlendioxyd abspalten und dadurch eine Verbindung der Formel A_1 geben wird.

Eine Säure von der Formel *a* ist vermuthlich wieder aus Citraconsäureester und Natriummethylmalonsäureester darstellbar,



a)

denn auch hier ist zu erwarten, dass das Natrium bei 2, der Methylmalonsäurerest bei 1 antritt und nicht verkehrt, und weiterhin wird aus der entstandenen vierbasischen Säure eines der Malonsäurecarboxyle, wie der punktierte Strich andeutet, leicht austreten müssen.

Digitized by Google

Die Synthese beider Säuren ist ohne wesentliche Schwierigkeit gelungen, sie wurden beide zunächst als dicke Öle erhalten. Die aus Methylglutaconsäure, welche die Formel A_1 haben muss, krystallisierte nach dem Einimpfen mit einer Spur der Säure aus Cinchonin mit großer Leichtigkeit und zeigte in allen Verhältnissen mit dieser so vollkommene Übereinstimmung, dass die Identität beider Säuren wohl nicht bezweifelt werden kann.

Leider ist es bisher nicht gelungen, die aus Citraconsäure dargestellte Säure von der Formel *a* rein zu erhalten und die aus obiger Thatsache voraussichtliche Verschiedenheit von der Säure aus Cinchonin experimentell darzuthun. Doch lässt sich dafür immerhin die Thatsache ins Feld führen, dass es zum Unterschiede von der synthetisch erhaltenen Säure A_1 nicht gelungen ist, durch Impfen mit der Säure aus Cinchonin Krystallisation zu erzielen.

Durch den geglückten Nachweis, dass die aus der Cincholoiponsäure entstehende stickstofffreie Säure die Constitution einer Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure hat, ist die structurelle Constitution der Cincholoiponsäure festgestellt und soweit im Zeitalter der Tautomerie Constitutionsfragen endgiltig lösbar sind, auch die eingangs verzeichneten Formeln von Chinin und Cinchonin. Jetzt kann ernstlich darangegangen werden, auch noch die stereochemische Configuration zu erforschen, für welche bislang nur wenige Anhaltspunkte gewonnen worden sind. Hoffentlich wird dies kürzere Zeit in Anspruch nehmen, als für die structurelle Erforschung nöthig gewesen ist.

Die Überführung der Cincholoiponsäure in die erwähnte stickstofffreie Verbindung hat aber noch das Interesse, dass sie durch Reactionen erfolgt, welche ganz ungewöhnlich verlaufen. Um hierüber einigen Aufschluss zu erlangen, sollen der Cincholoiponsäure ähnliche Säuren, vor allem die Hexahydrocinchomeronsäure untersucht werden. Versuche hierüber sind schon im Gang und möchte ich bitten, mir diese vorläufig zu überlassen, da diese infolge der Schwierigkeit der Materialbeschaffung einige Zeit in Anspruch nehmen dürften.

Digitized by Google

Experimenteller Theil.

Darstellung des Jodmethylmethylcincholoiponsäurediäthylesters (»Jodmethylester«).

Wie ich seinerzeit mitgetheilt habe,[1] kann die Methylierung des Cincholoiponsäureesters in einem Zuge beendet werden, ohne dass es nothwendig ist, den intermediär entstehenden tertiären methylierten Ester zu isolieren. Die Beschaffung größerer Mengen des »Jodmethylesters« bietet demnach keine besonderen Schwierigkeiten, wenn der Äthylester der Cincholoiponsäure zur Verfügung steht. Da aber, wie damals auch schon bemerkt worden ist, gerade das Krystallisieren des Cincholoiponsäureesters in Form seiner Salzsäureverbindung, die bei der Esterification zunächst erhalten wird, nicht immer leicht gelingt, ist versucht worden, ob nicht schon das Rohproduct der Esterification bei der Methylierung anwendbar ist.

In der That ist es der Fall. Die Ausbeute ist zwar geringer, als wenn man von der reinen Salzsäureverbindung des Cincholoiponsäureesters ausgeht (70%), aber immerhin soweit zufriedenstellend (recht übereinstimmend 47% der Theorie), dass die Minderausbeute durch den wesentlichen Zeitgewinn aufgewogen ist.

100 Theile krystallisierter salzsaurer Cincholoiponsäure werden fein gepulvert, mit der zehnfachen Menge von absolutem Alkohol übergossen, mit Salzsäure unter Kühlung gesättigt, dann 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht und im Vacuum möglichst abdestilliert. Zum dicken Rückstande fügt man 50 cm^3 Methylalkohol und die aus 50 g $KHCO_3$ durch vorsichtiges Erhitzen bereitete Pottasche, die staubförmig sein muss, sowie 70 g Jodmethyl und erwärmt unter Rückfluss bis zur fast völligen Beendigung der Kohlensäureentwickelung. Dann, nach etwa $^1/_2$ Stunde, kommt wieder Pottasche, und zwar aus 45 g $KHCO_3$ und 100 g Methyljodid, dazu. Es wird dann noch eine Stunde am Rückflusskühler erwärmt, sodann von

[1] Monatshefte für Chemie, 1896, 388.

Digitized by Google

den ungelösten Salzen abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und nach Zusatz von Wasser auf etwa 300 *g* eingedampft. Man erhält derart in zwei aufeinanderfolgenden Krystallisationen 85 *g* des Jodmethylates.

Bei einem Versuche wurde als Verdünnungsmittel statt Methylalkohol Chloroform verwendet und mit diesem auch die Salze extrahiert; die Ausbeute war nicht besser und das Arbeiten unangenehmer, da das Jodmethylat in Chloroform viel schwieriger löslich ist und sich auch mehr färbt.

Die späteren Mutterlaugen des Jodmethylates, die nicht mehr oder schwer krystallisieren, geben mit concentrierter Pottaschelösung ein Öl, das mit Chloroform extrahiert und neuerdings mit Methyljodid erhitzt wieder etwa 20 *g* vom »Jodmethylester« liefert. In den Mutterlaugen ist daher die Anwesenheit des tertiären Methylcincholoiponsäureesters anzunehmen.

Erhebliche Mengen von »Jodmethylester« sind in ihnen nicht vorhanden, sondern im wesentlichen Producte secundärer Reactionen. Das geht daraus hervor, dass, als größere Mengen der Mutterlaugen mit Ätzkali verschmolzen wurden, die später beschriebene stickstofffreie Säure, die beim Verschmelzen des »Jodmethylesters« erhalten wird, nur in sehr kleiner Menge entstanden war.

Abspaltung von JH aus dem Methyljodid-Methyl-Cincholoiponsäureester (»Jodmethylester«).

Wie schon erwähnt wurde, wird das Jodid von Alkalien und kohlensauren Alkalien nicht leicht, wenn aber, dann derart gespalten, dass gleichzeitig neben dem Austritte von Jodwasserstoff auch Verseifung erfolgt. Letztere kann theilweise verhindert werden, wenn in möglichst concentrierter Lösung sehr rasch und nicht zu hoch erwärmt wird. Sie ist bei Verarbeitung größerer Mengen leider Hauptreaction.

Da die Constitution des Esters, beziehungsweise der Säure nicht vollständig festgestellt werden konnte, soll, um die Ähnlichkeit mit den analogen Derivaten der Tropinsäure anzudeuten, vorläufig der Namen Dimethylcincholoiponsäure in Anwendung kommen.

Digitized by Google

Um den Ester in größerer Menge zu erhalten, verfährt man folgendermaßen:

Man löst das Jodid in seinem halben Gewichte Wasser, erwärmt auf etwa 60° und gibt dann das gleiche Gewicht einer 50% KOH-Lauge zu, die gleichfalls 60° warm ist, schüttelt einige Secunden heftig durch und kühlt dann sofort ab. Auf der fast ungefärbten Lauge schwimmt dann der Ester als gelbliches Öl, das mit Äther aufgenommen, mit etwas Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und nach Entfernung des Äthers im Vacuum destilliert wird. Bei einem Drucke von 16 *mm* geht es zwischen 167 bis 169°, davon die Hauptmenge zwischen 167 bis 168° über, nur wenige Tropfen bei 171° (Badtemperatur 180 bis 210°), im Kolben bleibt ein sehr geringer Rückstand.

Der Ester ist frisch destilliert eine farblose Flüssigkeit von schwach aminartigem Geruche, die in Wasser schwer löslich ist und diesem stark alkalische Reaction gibt. Die Lösung fällt aus Silbernitrat Silberoxyd.

Nach längerem Stehen des Esters setzen sich in ihm braune Öle ab. Er enthält Spuren einer Verunreinigung, die in verdünnter Schwefelsäure unlöslich, sich beim Ansäuern in Form leichter krystallinischer Prismen abscheidet. Durch Destillation war sie nicht zu entfernen. Doch war deutlich wahrnehmbar, dass sie vorwiegend in den schwerer flüchtigen Antheilen auftritt.

Da sowohl die niedere, als auch die etwas höher siedende Fraction gut übereinstimmende Zahlen geben, ist mit Rücksicht auf die Zersetzlichkeit des Materials von einer weiteren Reinigung Abstand genommen worden. Überdies zeigte die Verseifung des Esters, dass ihm, von der kleinen Verunreinigung abgesehen, die vermuthete Formel zukommen muss.

1. Fraction. 0·2107 *g* gaben 0·1742 *g* H_2O und 0·4767 *g* CO_2.
2. Fraction. 0·2156 *g* gaben 0·1788 *g* H_2O und 0·4864 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_9NO_4(C_2H_5)_2(CH_3)_2$	Gefunden I	Gefunden II
C	62·22	61·52	61·82
H	8·88	9·21	9·18

Digitized by Google

Der Ester gibt mit Goldchlorid eine ölige Fällung, die nicht krystallisiert, ebenso mit Pikrinsäure, dafür aber ein leicht krystallisierendes Chloroplatinat.

Platinsalz. 0·5 cm^3 des Esters, mit der für $^1/_2$ Mol. berechneten Menge der Lösung von Platinchlorowasserstoff verrieben, gibt ein anfänglich klebriges, später erstarrendes Platinat, das in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser aber ziemlich leicht löslich ist und beim Erkalten in schimmernden Blättchen anschießt, die unter dem Mikroskop als unregelmäßige Tafeln erscheinen. Es schmilzt bei 211 bis 212°.

0·2131 *g* bei 110° getrocknet gaben 0·2694 *g* CO_2 und 0·0990 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $[C_{10}H_{15}NO_4.(C_2H_5)_2]_2PtCl_6H_2$	Gefunden
C	35·17	34·92
H	5·44	5·22

Ich habe seinerzeit angegeben, dass dieses Chloroplatinat identisch ist mit jenem, welches aus dem Dimethylcincholoiponsäurediäthylesterchlorid entsteht und zur Erklärung angenommen, dass bei der Einwirkung von Kalilauge auf den »Jodmethylester« theilweise die quaternäre Ammoniumbase entsteht. In der That haben die Platinsalze in Zusammensetzung, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften die größte Ähnlichkeit. Selbstverständlich muss diese Annahme verlassen werden.

Von diesem Platinsalz erhält man etwa nur 30% der Theorie.

Wird die Mutterlauge der Fällung mit Chlorammonium vom Platinchlorid befreit, so tritt auf Zusatz von Pottasche eine ölige Trübung ein, die in Äther übergeht und nach Trocknen mit Ätzkali und Verdunsten als in Wasser nicht lösliches Öl hinterblieb, das aber in verdünnter Schwefelsäure löslich ist und mit Platinchlorid keine Fällung gibt.

Nachdem nur ein Theil des Esters ein schwerlösliches Platinsalz liefert, der andere nicht, so liegt der Ester in zwei isomeren Modificationen vor. In der Einleitung ist hiefür eine Erklärung mitgetheilt.

Digitized by Google

Dimethylcincholoiponsäure.

Die freie Säure entsteht bei Darstellung des Esters neben diesem und befindet sich in der wässerig-alkalischen Schicht. Will man sie ausschließlich erhalten, dann ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass der Ester, einmal gebildet, äußerst schwierig verseift wird.

Man löst zu diesem Behufe den »Jodmethylester« in verdünntem Alkohol und lässt unter Erwärmen am Wasserbade Kalilauge mit der Vorsicht langsam zufließen, dass man bei jedem Tropfen abwartet, bis die durch intermediäre Bildung des Esters entstandene leichte Trübung verschwunden ist. Bei Anwendung titrierter Kalilauge beobachtet man alkalische Reaction erst dann, wenn 3 Mol. Ätzkali verbraucht sind.

Zur Isolierung der Säure ist ein ziemlich complicierter Weg nöthig. Die kalische Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, die berechnete Menge Silberoxyd eingetragen, vom Jodsilber abfiltriert, ein etwaiger Silberüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernt, mit Kaliumcarbonat neutralisiert und dann die für 1 Mol. berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure wieder zugegeben und nun durch starkes Einengen, schließlich durch Zusatz von Alkohol das Kaliumsulfat vollständig abgeschieden. Der Alkoholzusatz ist so zu regeln, dass die Lösung höchstens 50% Weingeist enthält, da sonst ein Theil der Säure mit dem Kaliumsulfat ausfällt. Nachdem aus dem Filtrat vom Kaliumsulfat der Weingeist verdampft ist, wird die Schwefelsäure genau mit Ätzbaryt ausgefällt und dann wieder eingedampft, bis reichliche Krystallisation eingetreten ist, da die Säure in heißem Wasser wenig mehr als in kaltem löslich ist.

Die ganz ungefärbten Krystalle werden zur Reinigung im Wasser gelöst, bis zur beginnenden Krystallisation concentriert und dann unter häufigem Umrühren über Schwefelsäure stehen gelassen. Die Säure ist in Wasser ziemlich leicht, in 50% Alkohol sehr schwer, in absolutem gar nicht löslich; man befreit sie daher von der Mutterlauge am einfachsten, indem man absaugt, mit 50%, dann mit einem stärkeren, schließlich mit absolutem Alkohol nachwäscht.

Digitized by Google

Die Dimethylcincholoiponsäure bildet weiße, kleine Krystalle, die sauer reagieren und krystallwasserfrei sind. Im Capillarrohre erhitzt, wird sie von 240° an braun und schmilzt bei 286 bis 287° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

0·1867 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·3816 *g* CO_2 und 0·1326 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{17}NO_4$	Gefunden
C	55·59	55·74
H	7·75	7·89

Gegen Kalilauge reagiert sie als einbasisch.

0·1063 *g* mit Phenolphtaleïn titriert brauchten 5·05 cm^3 $^1/_{10}$ NKOH.

In 100 Theilen:

Berechnet für 1 Mol. KOH	Gefunden
26·04	26·83

Der Endpunkt ist nicht scharf. Beim Eindampfen der titrierten Lösung hinterblieb das Kalisalz in langen feinen Prismen.

Golddoppelsalz. Die wässerige Lösung der Säure gibt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, wohl aber mit Goldchlorid. Man erhält es sofort krystallisiert, wenn die Säure in der 10fachen Menge heißen Wassers gelöst und mit der berechneten Menge Goldchlorid vermischt wird. Beim Erkalten fallen hellgelbe, schimmernde Blättchen von unregelmäßiger Form, die in kaltem Wasser schwierig, leicht in warmem löslich sind, bei etwa 192° sintern und bei 201 bis 202° unter schwacher Gasentwickelung schmelzen. Die Doppelverbindung ist krystallwasserfrei.

0·2438 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·1939 *g* CO_2, 0·0702 *g* H_2O und 0·0874 *g* Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{17}NO_4AuCl_4H$	Gefunden
C	21·63	21·69
H	3·25	3·20
Au	35·52	35 43

Digitized by Google

Dieselbe Säure entsteht auch, wenn der früher beschriebene Ester verseift wird. Dass dessen Verseifung schwierig erfolgt, ist schon erwähnt. 2 *g* Ester mit 3 *cm*³ Kalilauge von 50% und 9 *cm*³ Wasser am Wasserbade erhitzt, waren erst nach zweistündiger Einwirkung gelöst. Auch verdünnte Schwefelsäure wirkt nur langsam ein. Der in der eben nöthigen Menge verdünnter Säure gelöste Ester scheidet allerdings nach halbstündigem Erhitzen am Wasserbade mit Pottaschelösung kein Öl mehr ab und mit Ätzbaryt von Schwefelsäure befreit, krystallisirt nach entsprechender Concentration etwas Säure vom Schmelzpunkte 285° aus, aber nur in sehr geringer Menge. Wird aber die Mutterlauge dieser Krystalle mit mehr Schwefelsäure im Rohre durch 3 Stunden auf 110° erhitzt, so erhält man nach Wiederholung der Operationen die Säure fast quantitativ. Sie zeigte den Schmelzpunkt 285 bis 286°, gab ein Goldsalz vom Schmelzpunkte 202° und auch in den sonstigen Eigenschaften völlige Übereinstimmung. Darnach scheint sie ebenso wie die Cincholoiponsäure beim Erwärmen mit verdünnten Säuren vorwiegend in die Estersäure überzugehen, die dann weiter schwierig verseift wird.

Das Goldsalz zeigte auch die berechnete Zusammensetzung:

0·2798 *g* bei 100° getrocknet hinterließen 0·0997 *g* Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	35·52	35·75

Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Der Ester der Dimethylcincholoiponsäure, in der eben nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst, reduciert Permanganat ziemlich rasch; bei Anwendung gemessener Mengen zeigte sich, dass die zwei Atomen Sauerstoff entsprechende Menge von Permanganat fast augenblicklich verbraucht wurde, dann wurde die Entfärbung langsamer und wurde ganz auffällig träger, als 4 Atome Sauerstoff verbraucht waren.

Digitized by Google

Dagegen wird die freie Säure, gleichgiltig ob sie in Wasser allein oder mit Schwefelsäure oder Kaliumcarbonat aufgelöst ist, von Kaliumpermanganat, und zwar vom ersten Tropfen an, außerordentlich schwierig angegriffen. 0·5 *g* Säure, mit der für 4 Atome O berechneten Menge Kaliumpermanganat in reinem Wasser gelöst, 8 Stunden am Wasserbade erwärmt, hatten die Farbe fast nicht verändert, und Braunstein war nur in höchst geringer Menge abgeschieden. Nach mehrwöchentlichem Stehen hatte der Kolbeninhalt sich auch noch nicht weiter verändert. In schwefelsaurer Lösung geht die Oxydation etwas rascher, doch brauchte bei Wasserbadwärme die 4 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Chamäleonlösung auf einmal zugesetzt bis zur Entfärbung fast 12 Stunden. In keinem Falle ließen sich durch Extraction mit Äther mehr wie Spuren saurer Verbindungen isolieren.

Auch gegen andere Oxydationsmittel ist die Säure sehr widerstandsfähig.

1 *g* Säure in 2 cm^3 Wasser gelöst wurden mit 7 cm^3 20% Chromsäurelösung und 1·3 cm^3 conc. H_2SO_4 im Rohre auf 150° erhitzt; nach einer halben Stunde war Verdunkelung und erst nach 5 Stunden Reingrünfärbung eingetreten. Das Rohr öffnete sich unter Druck, der Inhalt mit Wasserdampf destilliert gab nur höchst geringe Mengen flüchtiger Säuren [3 cm^3 $^1/_{10}$ N. $Ba(OH)_2$], und Äther extrahierte nach wiederholtem Schütteln nur 0·01 einer nicht krystallisierten Substanz. Als die mit Äther extrahierte chromhältige Flüssigkeit mit Baryt bis zur alkalischen Reaction versetzt wurde, trat Amingeruch auf, und aus dem Filtrat vom Chromniederschlage krystallisierte nach genauer Ausfällung mit Schwefelsäure und entsprechender Concentration sehr reichlich die unveränderte Säure aus. Sie verflüchtigte sich bei 283° und gab das charakteristische Goldsalz vom Fp. 203.

Als 1 *g* Säure mit 10 cm^3 Salpetersäure vom sp. G. 1·4 und 5 cm^3 Wasser durch 2 Stunden auf 120° erhitzt wurden, war nur schwacher Druck im Rohre, und Äther extrahierte so gut wie gar nichts.

Diese Versuche, die zum Theile angestellt wurden, um möglicherweise einen Ersatz für die später beschriebene Oxy-

Digitized by Google

dation durch die Kalischmelze zu erhalten, welch letztere Reaction ziemlich schlechte Ausbeute gibt, verliefen daher ganz resultatlos.

Erwähnenswert ist, dass während die freie Dimethylcincholoiponsäure gegen Kaliumpermanganat so widerstandsfähig ist, als gesättigten Verbindungen charakteristisch ist, der Ester von Permanganat mit einer Schnelligkeit angegriffen wird, die für eine Doppelbindung gelten könnte. Dass eine solche nicht vorliegt, dürfte durch die weiter folgenden Versuche außer Zweifel kommen, und ist das verschiedene Verhalten von freier Säure und Ester wohl so zu erklären, dass letzterer in den Carboxyäthylgruppen angegriffen wird. Da solches auch bei Estern anderer gesättigter Säuren eintreten kann, dürfte die Prüfung von Säuren auf Doppelbindung durch ihr Verhalten gegen Permanganat mit einiger Vorsicht auszuführen sein, wenn hiebei der Ester angewendet wird.

Einwirkung von Jodmethyl auf den Ester der Dimethylcincholoiponsäure: Trimethylcincholoiponsäureesterjodid.

Die Dimethylcincholoiponsäure, sowie ihr Ester geben Amingeruch erst bei sehr energischem Verschmelzen mit Ätzkali. Nach den Beobachtungen von Willstädter war zu erwarten, dass nach abermaligem Anlagern von Jodmethyl die Spaltung in Amin (Trimethylamin) und stickstofffreie Verbindung leichter vor sich geht; deshalb wurde der Ester mit Jodmethyl verbunden.

Der Ester wurde hiezu nicht isoliert. Der aus 9 *g* des Methyljodids durch Lösen in 15 *g* H_2O und Zusatz von 45 cm^3 50% KOH abgeschiedene Ester wurde nach Aufnehmen in Äther, Waschen, Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels mit überschüssigem Jodmethyl 1 Stunde am Wasserbade zum Kochen erhitzt. Das Gemisch blieb klar und schied auch nach längerem Stehen oder Zusatz von Äther nichts ab. Die alkoholische Lösung mit Äther vermischt trübte sich wohl, schied aber bloß ein Öl ab.

Wird das Reactionsgemisch in Wasser aufgenommen und eingedampft, so scheiden sich eben vor völligem Eindampfen concentrisch gruppierte Krystalle ab, die in Wasser äußerst

Digitized by Google

leicht löslich sind. Ein Theil in wenig Wasser gelöst schied mit concentrierter Kalilauge ein Öl ab, das erst bei anhaltendem Kochen sich theilweise löste. Amingeruch war nicht wahrzunehmen, der Hauptzweck dieses Versuches also nicht erreicht.

Da die Isolierung des Jodides Schwierigkeiten bot, wurde auf dieselbe verzichtet, dieses durch AgCl entjodet und in das Gold- und Platindoppelsalz übergeführt.

Das Platinsalz fällt als in kaltem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, der aus heißem Wasser, das ziemlich leicht löst, in matt orangegelben dünnen Tafeln auskrystallisiert, die unter dem Mikroskop zum Theile sechseckig, die meisten aber als unregelmäßige Spaltungsstücke erscheinen. Es schmilzt bei 220 bis 222° unter Schäumen und ist krystallwasserfrei.

0·3252 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·4428 *g* CO_2, 0·1703 *g* H_2O und 0·0628 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{15}H_{28}NO_4)_2PtCl_6$	Gefunden
C	36·74	37·13
H	5·75	5·81
Pt	19·87	19·31

Das Goldsalz ist ebenfalls in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser auch nicht viel leichter löslich, dagegen sehr leicht in Alkohol; aus der alkoholischen Lösung fällt es kaltes Wasser in der Kälte als Öl. Man krystallisiert es am besten um, indem man es in heißem Alkohol löst und das gleiche Volumen heißes Wasser zufügt. Es krystallisiert dann direct und rasch in gelben, glänzenden, dünnen Blättern, die keine regelmäßige Gestalt haben. Es schmilzt bei 196° und ist frei von Krystallwasser.

0·2992 *g* geben 0·3168 *g* CO_2, 0·1237 *g* H_2O und 0·0944 *g* Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{15}H_{28}NO_4AuCl_4$	Gefunden
C	28·78	28·91
H	4·48	4·52
Au	31·53	31·55

Digitized by Google

Nach der Zusammensetzung des Platin- und Goldsalzes hat also der Ester ein Molecül Jodmethyl wieder addiert.

Einwirkung von Brom.

Für die Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem »Jodmethylester« der Cincholoiponsäure ist von Wichtigkeit, ob die entstehende Säure gesättigt ist oder nicht. Um hierüber directeren Aufschluss zu erhalten, wurde versucht, aus der Säure, bezüglich ihrem Ester Additionsverbindungen darzustellen.

0·486 *g* fein gepulverter Säure in einer Glocke über Brom gestellt, zerflossen zu einem braunrothen Harz, das sich bald nicht weiter veränderte und nach mehrstündigem Stehen über Kalk ins Vacuum kam. Nach 18stündigem Trocknen war die Substanz um 0·0963 *g* schwerer als ursprünglich, entsprechend 19·8% Gewichtszunahme. Eine Addition von 2 Brom erfordert 42·8% und selbst der Eintritt von 1 Bromatom noch immer 27·6%.

Zu 0·97 *g* Ester mit etwas Chloroform vermischt wurde eine Chloroformbromlösung getropft. Schon der erste Tropfen färbte sehr schwach weingelb, eine auffallendere Färbung trat erst ein, als drei Viertel der für 1 Mol. Brom berechneten Menge zugekommen war. Es wurde sodann der Rest auf einmal zugesetzt, wobei die Farbe jener entsprach, die etwa 0·01 *g* freies Brom im selben Volum zeigen würde.

Die Lösung wurde mit Soda und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und über Paraffin und Schwefelsäure im Vacuum verdunstet, wobei ein bräunliches Öl hinterblieb.

Dieses nahm im Vacuum auch nach 14tägigem Stehen merklich an Gewicht ab. Um über seine Zusammensetzung wenigstens einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wurde in einem Theile nach Carius das Brom bestimmt, aus dem Rest mit Platinchlorid das ziemlich schwer lösliche Chloroplatinat dargestellt.

0·1425 *g* des gebrannten Esters wurden nach Carius 3 Stunden auf 180° erhitzt. Es trat übrigens schon in der Kälte energische Reaction mit Silbernitrat ein.

Digitized by Google

Das Halogensilber entsprach seiner Menge nach wohl dem Bromgehalte, der für ein Additionsproduct $C_{14}H_{24}NO_4, Br_2$ sich berechnet, war aber, wie die Reduction zu Silber zeigte, wesentlich Silberchlorid.[1]

Denn 0·1287 *g* des Halogensilbers lieferten, im Wasserstoffstrome erhitzt, 0·0905 *g* Ag = 70·2% Ag. Chlorsilber enthält 75·2, Bromsilber 57·4.

Das Chloroplatinat wurde mit Kalk geglüht und dann Halogen und Platin bestimmt. 0·2417 *g* gaben 0·0470 *g* Pt und 0·2116 *g* Halogensilber, sowie 0·0015 *g* Ag. Das Halogensilber gab bei der Reduction mit Wasserstoff 0·1580 *g* Ag, was einem Silbergehalte von 74·66 entspricht, für Chlorsilber berechnet 75·2. Das Verhältnis von Platin und Chlor berechnet sich mit 1 : 6. In dem Chloroplatinat ist also keine bromhältige Base, sondern eine überhaupt halogenfreie vorhanden.

Also auch das Verhalten des Esters gegen Brom spricht keineswegs dafür, dass eine ungesättigte Verbindung vorliegt.

Einwirkung von Bromwasserstoff.

Es wurde endlich geprüft, ob nicht bei höherer Temperatur Addition möglich ist und diese mit Bromwasserstoff versucht. 2 *g* Säure in 20 cm^3 Bromwasserstoff vom Siedepunkte 126 gelöst und sodann bei —20° mit Bromwasserstoff gesättigt, wurden 3 Stunden auf 110° erhitzt. Der eingedampfte Rohrinhalt gab hübsche weiße Prismen, die in Wasser ziemlich leicht, schwierig aber in Bromwasserstoffsäure löslich, mit letzterer von der Mutterlauge befreit und über Kalk im Vacuum getrocknet wurden. Die Verbindung schmilzt unter Gasentwickelung, doch fast ohne Färbung, bei 271°.

0·2148 *g* mit CaO geglüht gaben 0·1378 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{17}NO_4HBr$	Gefunden
Br.....	27·02	27·29

Die Zahlen stimmen für das bromwasserstoffsaure Salz der Dimethylcincholoiponsäure, eine Addition hat demnach auch hier nicht stattgefunden.

---

[1] Der hohe Halogengehalt rührt wahrscheinlich von Krystallchloroform her.

Digitized by Google

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (Alkylbestimmung nach Herzig-Meyer).

Die bisher beschriebenen Versuche machen doppelte Bindungen in der Dimethylcincholoiponsäure sehr unwahrscheinlich und sprechen mit Berücksichtigung ihrer Zusammensetzung für eine ringförmige Bindung. Eine solche könnte nun derart erfolgen, beziehlich erhalten bleiben, wenn Alkyle vom Stickstoff in den Kern treten. Ob das geschehen, musste die Herzig-Meyer'sche Methode lehren.

0·2990 *g* Säure im Vacuum zum constanten Gewichte getrocknet geben bei einer Zersetzungstemperatur von 240 bis 280° in der ersten Operation 0·6012 *g* AgJ, in der zweiten nicht einmal eine Trübung.

0·2670 *g* gaben 0·5477 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$2CH_3$	$1CH_3$		
CH_3	13·95	7·01	12·83	13·09

Nachdem also am Stickstoff zwei Methylgruppen sitzen, ist der Ringschluss ohne Methylwanderung vor sich gegangen.

Spaltung der Dimethylcincholoiponsäure mit Ätzkali.

Bei dieser Reaction geht man selbstverständlich von dem »Jodmethylester«, dem Methylcincholoiponsäurediäthylester-Methyljodid aus. Sie erfordert gewisse Vorsicht. Von festem oder höchst concentriertem Ätzkali wird der anfänglich entstehende Dimethylcincholoiponsäureester so schwierig angegriffen, dass er bei anhaltendem Erhitzen im offenen Gefäße zum großen Theile verdampft. Man muss deshalb für vorhergehende Verseifung sorgen.

Am einfachsten verfährt man derart, dass je 5 *g* des »Jodmethylesters« in 10 cm^3 verdünntem Weingeist im Silbertiegel gelöst und sehr langsam mit 4 cm^3 einer Kalilauge von 50% versetzt werden. Es tritt dabei völlige Verseifung ein. Man fügt sodann 10 *g* festes Ätzkali zu und erhitzt über freier Flamme unter festem Rühren mit eingesenktem Thermometer. Die

Digitized by Google

Flüssigkeit wird bläulich, bei 140° erstarrt sie zu einem Krystallbrei, der bei 200° nahezu fest und rein weiß wird, bei 240° aber zu schmelzen beginnt und unter Bildung kleiner Gasbläschen und heftigem Amingeruche heftig schäumt. Bis zu 240° ist der Amingeruch sehr schwach, während beim Schmelzen der Methyltropinsäure die Zersetzung schon bei 160° beginnt. Die Schmelze ist in dicker Schicht röthlich, in der dünnen an der Tiegelwand ockergelb. Man lässt die Temperatur so rasch auf 270° steigen, dass eben kein Überschäumen stattfindet und beendet das Schmelzen bei dieser Temperatur, wenn der Schaum großblasig wird und bei Wegnahme der Flamme fast sofort einsinkt. Die Dauer einer Schmelze beträgt vom Beginne des Erhitzens über freier Flamme nur einige Minuten.

Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersäuert und aus ihr nun durch etwa 18maliges Ausäthern die entstandenen stickstofffreien Säuren gewonnen. Die gesammelten Ätherrückstände werden völlig abdestilliert und dann an freier Luft hingestellt, wobei nach ziemlich kurzer Zeit Krystallisation beginnt. Etwa die Hälfte der in den Äther übergegangenen Substanz krystallisiert. Die abgesaugten Mutterlaugen scheiden aber nach mehrmonatlichem Stehen noch reichliche Mengen von Krystallen ab, die auf Papier von der zähen Mutterlauge befreit werden, die dann aus dem Papier mit Wasser wieder gewonnen werden kann und nach noch längerem Stehen wieder dieselben Krystalle liefert.

Da beim Ausschütteln mit Äther dieser auch Jodwasserstoff löst und dieser dann Jod abscheidet, sind die, wie beschrieben, erhaltenen Krystalle meist gefärbt. Man erhält sie sofort rein weiß, wenn vor dem Ausschütteln die Jodwasserstoffsäure durch zugefügtes Silberoxyd beseitigt war.

Die Schmelze enthält neben der krystallisierten Säure erhebliche Mengen von flüchtigen Säuren, unter diesen etwas Ameisensäure. Als die Schmelzen von 45 *g* Jodmethylester nach dem Ansäuern im Wasserdampfstrome destilliert wurden, reducierten aber nur die ersten Tropfen Silberlösung energisch.

Bei den ersten Versuchen wurde das Schmelzen mit Ätzkali sehr langsam vorgenommen; bei diesen enthielten die Ätherextracte erhebliche Mengen von Oxalsäure. Diese wurde

Digitized by Google

durch Neutralisation mit Ätzkalk beseitigt, wobei sie allein ausfiel und sodann die löslichen Kalksalze mit Kupferacetat gefällt, der Niederschlag sodann mit Schwefelwasserstoff zerlegt und eingedampft. Bei raschem Schmelzen entsteht Oxalsäure nicht in nachweisbarer Menge, und die Überführung in Kalk, beziehlich Kupfersalz ist deshalb und auch sonst nicht nothwendig.

Die krystallisierte Säure in Wasser eventuell unter Zusatz von Thierkohle wieder aufgelöst scheidet beim Concentrieren zunächst eine sehr kleine Menge feiner Prismen, dann aber große, meist unregelmäßige dicke Prismen ab, die meist zusammengewachsen sind. Eine Trennung dieser zwei Krystallisationen, von denen die erste weit zurücktritt, ist sehr mühselig, weil bei fractionierter Krystallisation auch die späteren ganz homogen aussehenden Anschüsse beim Wiederauflösen und Eindampfen zu Beginn des Krystallisierens wieder kleinere Mengen der fremden Krystallisation zeigen. Die Verunreinigung dürfte eine kohlenstoffreichere Säure sein, da die Verbrennungen anfänglich zu viel Kohlenstoff ergaben. Es ist nicht gelungen, von ihr die zur Untersuchung annähernd hinreichende Menge zu gewinnen.

Bei sehr langsamer Krystallisation erhält man die Säure in anscheinend scharfkantigen Tafeln mit spiegelnden Flächen von recht guter Ausbildung. Die krystallographische Messung, welche Herr Dr. Ippen auszuführen die Güte hatte, wird weiter unten mitgetheilt.

Die Säure schmilzt, sehr vorsichtig erhitzt, bei 138·5 bis 140°, löst sich in Wasser schon in der Kälte sehr leicht, noch viel mehr in der Hitze. Auch trockener Äther löst ziemlich leicht, Benzol dagegen äußerst schwer. Dass sie bis auf die erwähnte kleine Beimengung homogen ist, geht daraus hervor, dass nach partiellem Lösen in Äther und Benzol alle Fractionen den unveränderten Schmelzpunkt hatten.

Die Säure enthält kein Krystallwasser. Die zweite Analyse wurde mit Material ausgeführt, welches auch beim Wiederauflösen die verunreinigende Substanz nicht mehr zeigte.

0·1332 *g* im Vacuum getrocknet gaben 0·2312 *g* CO_2 und 0·0734 *g* H_2O.
0·1741 *g* im Vacuum getrocknet gaben 0·2988 *g* CO_2 und 0·0971 *g* H_2O.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_{12}O_6$	Gefunden	
C	47·05	47·32	46·91
H	5·88	6·10	6·19

Nach dem Ergebnisse der Titration ist sie dreibasisch.

0·1610 *g* brauchen mit Lakmus titriert 24 cm^3 $^1/_{10}$ N NaOH.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_{12}O_6$	Gefunden
3 Mol. $^1/_{10}$ NaOH	147	149

Auch die Analyse des Silbersalzes stimmt am besten für diese Zusammensetzung, wenn sie auch keine scharfen Zahlen gab.

Die mit Ammoniak genau neutralisierte Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat einen amorphen und gelatinösen Niederschlag, der vor der Pumpe gewaschen, im Vacuum getrocknet wurde. Er ist ziemlich lichtbeständig, und in Wasser fast unlöslich.

0·3234 *g* bei 100° getrocknet hinterließen 0·1908 *g* Ag.

	Berechnet für $C_8H_9Ag_3O_6$	Gefunden
Ag	61·71	59·1

Von den Salzen wurde nicht ein einziges krystallisiert erhalten.

Die neutralen Salze des Kaliums, Natriums und Ammoniums sind zerfließliche Öle, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

Das Calcium- und Baryumsalz zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse, beide dunsten zu spröden Gläsern ein und sind in der Hitze im Wasser viel schwerer löslich, als in der Kälte. Nach jedesmaligem Eindampfen der Barytsalzlösung scheiden sich beim Wiederaufnehmen mit Wasser unregelmäßige Platten ab, die ein Haufwerk amorpher Körner sind.

Digitized by Google

Eine Lösung der festen Säure in der zur Neutralisation eben nöthigen Menge $^1/_{10}$N. KOH zeigt folgendes Verhalten:

Chlorzink. Zunächst keine Fällung, beim Kochen harzige Abscheidung, die in der Kälte vollständig wieder in Lösung geht.

Cadmiumnitrat. Schon in der Kälte flockige Fällung, die beim Kochen sich harzig vermehrt, beim Erkalten sich wieder vermindert.

Bleizucker gibt schon in der Kälte reichliche Flocken, die beim Kochen in schweren dichten Niederschlag übergehen, der beim Erkalten nicht abnimmt.

Kupferacetat. Schon in der Kälte bläulichgrüne Flocken, beim Kochen etwas dichter werdend. Die Menge der Fällung ist in der Kälte und Hitze gleich.

Ferrosulfat fällt in der Kälte nicht, in der Hitze schmutziggrün. Der Niederschlag löst sich in der Kälte zum großen Theile.

Nickelnitrat. Weißlichgrüne amorphe Fällung, die erst beim Kochen entsteht und beim Erkalten wieder vollständig in Lösung geht.

Cobaltonitrat. Pfirsichblütrothe amorphe Fällung, die erst beim Kochen entsteht und beim Erkalten wieder vollständig in Lösung geht.

Eisenchlorid. Sofort ockerbraunen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht ändert.

Silbernitrat. Voluminöse weiße Fällung, die am Licht und beim Kochen sich kaum verfärbt.

Sämmtliche Niederschläge sind amorph.

Ebensowenig gelang es, die Säure in andere krystallisierte Verbindungen überzuführen, wie z. B. das Amid. Selbst der *p*-Nitrobenzyläther, dargestellt aus dem Silbersalz und *p*-Nitrobenzyljodid, blieb ölig. Beim Versuche, ein Toluidid darzustellen, entstand allerdings etwas krystallisierte Substanz, aber in zur Untersuchung ganz unzureichender Menge.

Neben der Säure $C_8H_{12}O_6$ wird beim Schmelzen mit Ätzkali ein Amin gebildet. Dieses ist reines Dimethylamin.

Der Nachweis erfolgte derart, dass 5 *g* des Jodmethylesters so wie früher beschrieben, aber in einer Kupferretorte

Digitized by Google

verschmolzen wurden, die in einem Ölbad erhitzt wurde. Die Badtemperatur wurde bis auf 290° gebracht. Die Retorte war dicht mit einer Salzsäure haltenden Vorlage verbunden, und um den letzten Rest des Amins überzutreiben, wurde durch einen mit der Retorte verbundenen Tropftrichter nach theilweisem Erkalten Wasser eingegossen und im Ölbade wieder zur Trockene destilliert. Die Destillate wurden nach Zusatz von Ätzkali nochmals destilliert und das mit Salzsäure neutralisierte Destillat nach dem Concentrieren auf etwa 15 *g* mit der berechneten Menge Platinchlorid vermischt. Nach dem Erkalten waren 0·5 *g* langer, spröder, orangegelber Prismen ausgefallen, deren Mutterlauge eingeengt noch weitere Mengen lieferte.

Das Chloroplatinat schmilzt bei 206° unter heftigem Schäumen und enthält kein Krystallwasser.

0·2586 *g* bei 110° getrocknet gaben 0·1008 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $[N(CH_3)_2H_2]_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	39·00	38·97

Die Zersetzung der Dimethylcincholoiponsäure erfolgt daher nach der Gleichung

$$(CH_3)_2N—C_8H_{11}O_4+H_2O+O = NH(CH_3)_2+C_8H_{12}O_6.$$

Einwirkung von Jodwasserstoff auf die Säure $C_8H_{12}O_6$.

In einem Stadium der Untersuchung, in welchem für die Säure noch andere Formeln in Betracht kamen, erwies es sich nothwendig, festzustellen, ob sie eventuell eine Oxysäure ist. Um hierüber schlüssig zu werden, wurde sie der Einwirkung von Jodwasserstoff unterzogen.

1 *g* Säure mit 10 cm^3 Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·96 und 1 *g* amorpher Phosphor wurden $5^1/_2$ Stunden im Einschmelzrohre auf 140° erhitzt Nach dem Erkalten war der Phosphor verschwunden und geringer Druck im Rohre. Die braune Lösung wurde nach dem Entfärben mit schwefliger Säure sehr oft mit Äther ausgeschüttelt. Die ersten sechs Auszüge

Digitized by Google

hinterließen 0·4 *g* eines dicken Syrups, der nach kurzer Zeit freiwillig krystallisierte, die weiteren zehn hinterließen 0·32 *g* Syrup, der mit den erwähnten Krystallen angerührt krystallisierte, weitere 12 Auszüge geben noch 0·25 *g* Rückstand, der auch zum Umkrystallisieren zu bringen war, also im ganzen 0·97 *g* Säure. Die abgepresste und aus Wasser umkrystallisierte zeigte völlige Übereinstimmung mit dem Ausgangsmaterial, der Schmelzpunkt lag bei 140 bis 141°, und auch die Zusammensetzung war unverändert. Die Säure enthielt auch diesmal kein Krystallwasser.

0·1547 *g* im Vacuum getrocknet gaben 0·2680 *g* CO_2 und 0·0847 *g* H_2O.
0·1458 *g* im Vacuum getrocknet gaben 0·2518 *g* CO_2 und 0·0837 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_{12}O_6$	Gefunden	
C	47·05	47·24	47·36
H	5·88	6·08	6·35

Synthese der Säure $C_8H_{12}O_6$.

In der Einleitung ist auseinandergesetzt, warum für die stickstofffreie Säure $C_8H_{12}O_6$ die Formeln der Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure oder der Pentandisäure-2-Methyl-3-Methyl-3-Methylsäure in Betracht kommen und dass die Synthese für die erste entschieden hat, da die aus Methylglutaconsäureester und Malonester dargestellte Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure in jeder Beziehung mit der Säure aus Cinchonin übereinstimmt.

Der Methylglutaconsäureester wurde nach der Vorschrift von Conrad und Guthzeit[1] aus Dicarboxylglutaconsäureester und Methyljodid dargestellt.

Ich habe der Vorschrift zuzufügen, dass bei Darstellung des Dicarboxylglutaconsäureesters die Ausbeute stets geringer war, als die beiden Forscher angeben. Aus 32 *g* Malonester erhielt ich höchstens 15 *g* anstatt 20 *g*. Es zeigte sich auch, dass, wenn kochend vom abgeschiedenen Kochsalz filtriert wird,

[1] Liebigs Ann., 222, 259.

Digitized by Google

dieses so wenig von der Natriumverbindung des Esters zurückhält, dass das Auskochen mit Alkohol erspart werden kann. Dafür ließen sich durch zweimaliges Abdestillieren der alkoholischen Mutterlaugen von der Natriumverbindung zwei weitere Krystallisationen erhalten, die zusammen die Hälfte der ersten betragen, so dass dann die Ausbeute die von Conrad und Guthzeit erwähnte erreicht.

Bei Einwirkung von Methyljodid auf die Natriumverbindung ist Erhitzen auf 150 bis 160° durch 4 bis 6 Stunden, wie es Conrad und Guthzeit vorschreiben, nicht nöthig. Erhitzen durch 2 Stunden auf 100° im Wasserbade ist zur völligen Umsetzung vollständig ausreichend. Dabei vermeidet man auch die secundären Reactionen, die sich beim stärkeren Erhitzen durch den erheblichen Druck im Rohre kenntlich machen und welche häufig Explosion der Röhren verursachen.

Der Ester wurde mit Äther extrahiert und ohne weitere Reinigung verseift. Die mit Äther extrahierte wässerige Lösung scheidet eingedampft nicht unerhebliche Mengen einer hübsch krystallisierten Substanz ab, die jodhältig und noch nicht untersucht ist.

Der rohe Ester wurde, so wie Guthzeit und Bolam[1] es für die Darstellung von Glutaconsäure aus Dicarboxylglutaconsäureester empfehlen, durch Kochen mit Salzsäure verseift. Es erwies sich aber viel vortheilhafter, anstatt wie diese Chemiker das dreifache Volum 11% Salzsäure zu nehmen, das neunfache Volum Normalsäure zu verwenden. Die Verseifung ist unter diesen Verhältnissen in 6 bis 8 Stunden beendet, während sie bei 11% 24 Stunden und mehr brauchte. Das Stoßen kann durch Einwerfen von Platinschwamm völlig vermieden werden, und überdies bringt es keinen Nachtheil, wenn man den Kochkolben in üblicher Weise mit Kautschuk an das Rückflussrohr dichtet, was Guthzeit und Bolam vermieden haben. Das Eindampfen erfolgte in ganz flachen Glasschalen unter Aufblasen eines starken Luftstromes.

Man unterbricht das Eindampfen, wenn sich schon in der Hitze Krystalle zeigen, saugt nach dem Erkalten ab und kann

[1] J. f. prakt. Chemie (2), 54, 372.

Digitized by Google

durch weiteres Einengen der Mutterlaugen noch weitere Krystallisationen erhalten, die dann aber nach immer längerer Zeit eintreten.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren der Methylglutaconsäure aus Wasser erhält man sie in Form kleiner Krystallschüppchen. Es ist nicht gelungen, die Säure in messbaren Krystallen zu erhalten. Der Schmelzpunkt liegt höher als angegeben, nämlich bei 142°. Die mit Ammoniak neutralisierte Säure gibt mit Silbernitrat eine dichte, krystallinische, in Wasser fast unlösliche Fällung des Silbersalzes, das ziemlich lichtbeständig ist.

0·3076 *g* bei 100° kurze Zeit getrocknet hinterließen 0·1816 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_6Ag_2O_4$	Gefunden
Ag	60·31	60·00

Da die Esterification ungesättigter Säuren durch Kochen mit Alkohol, der Salzsäure oder Schwefelsäure enthält, mitunter nicht sehr günstige Ausbeuten liefert, wurde der Ester durch Erwärmen von Silbersalz mit Jodäthyl bereitet. Zu diesem Behufe wurde das Silbersalz durch Waschen mit Alkohol von Wasser befreit und noch feucht mit Äthyljodid übergossen. Die Reaction trat schon in der Kälte so energisch ein, dass der Kolben mit Wasser gekühlt werden musste, und wurde durch Erhitzen im Wasserbade vor dem Rückflusskühler zu Ende geführt.

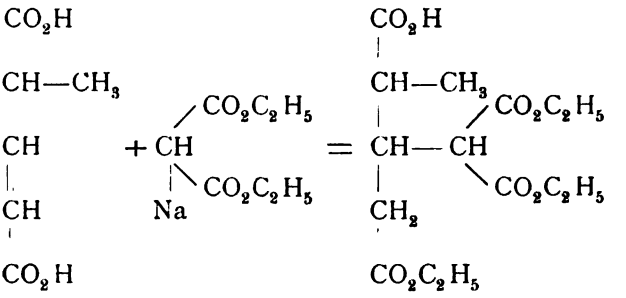
Bei der Destillation im Vacuum gieng die Hauptmenge des Methylglutaconsäureesters bei 19 *mm* Druck innerhalb 145 bis 150° über. Die höher siedenden Fractionen schieden beim Stehen allmählich Krystalle ab, über deren Natur nichts bekannt ist.

Zur Darstellung der Säure $C_8H_{12}O_6$ wurden in 20 *g* Alkohol, der über Baryumoxyd destilliert war, 1 *g* Na aufgelöst, 7 *g* Malonester (kleiner Überschuss) eingetragen und hierauf 7 *g* Methylglutaconester. Es trat keine Erwärmung und nach kurzem Kochen nur leichte Orangegelbfärbung und Trübung ein, die nach fünfstündigem Erhitzen sich nur wenig vermehrt hatten.

Digitized by Google

Der Alkohol wurde im Wasserbade abdestilliert, die wässerige Lösung des Rückstandes mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung konnte mit Pottasche nur theilweise getrocknet werden, da bei weiterem Zusatze von Pottasche ein gelbliches Salz ausfiel. Bei der Destillation im Vacuum gieng bei 14 *mm* Druck zwischen 180 und 200° etwas über 5 *g* eines fast ungefärbten Öles über, die Hauptmenge zwischen 190 bis 195°.

Dieses, der Ester der erwarteten



vierbasischen Pentandisäure-2-Methyl-3-Methoäthyldisäure wurde nicht analysiert sondern durch Kochen mit dem zehnfachen Gewichte N-Salzsäure verseift, wobei Kohlendioxyd austrat. Nach etwa 14stündigem Kochen war bis auf wenige Tropfen alles in Lösung. Es wurde filtriert und auf großen Uhrgläsern im starken Luftstrome verdampft.

Der hinterbleibende farblose Syrup mit einer Spur der Säure aus Cinchonin verrührt, krystallisierte sofort. Nach 24 Stunden wurde auf Thon gestrichen, auf welchem 1·7 *g* der gut krystallisierten Säure verblieb.

Das Verfahren ließ sich ohne wesentliche Beeinträchtigung der Ausbeute dahin vereinfachen, dass der Ester der Methylglutaconsäure in rohem, nicht destilliertem Zustande, nur von Alkohol und Äther befreit, bei der Synthese verwendet und auch der Ester der synthetisch gewonnenen vierbasischen Säure direct nach dem Ausfällen mit Schwefelsäure also wieder ohne vorhergehende Destillation mit Salzsäure verseift wird. Die Mutterlaugen der ersten Krystallisationen geben weitere Krystallisationen, von welchen aber nur der folgende Anschuss

Digitized by Google

mit der ersten Hauptfraction identisch ist, während die späteren spitze Prismen, die in Wasser noch viel leichter löslich sind, bilden. Sie wurden der schwierigen Reinigung halber bisher nicht untersucht.

Die wiederholt aus Wasser krystallisierte Säure ist homogen, sie krystallisiert in dicken Prismen und zeigt schon in Löslichkeit und Habitus die größte Ähnlichkeit mit der stickstofffreien Säure aus Cinchonin.

0·1547 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·2662 *g* CO_2 und 0·0793 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_{12}O_6$	Gefunden
C	47·03	46·93
H	5·99	5·73

Wie diese ist sie dreibasisch.

0·1003 *g* brauchten 14·3 $^1/_{10}$ N.-Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_{12}O_6$	Gefunden
3N/1 KOH	147	142

Sie schmilzt bei sehr vorsichtigem Erhitzen genau so wie die reinste Säure aus Cinchonin bei 138·5 bis 140°; und ein innig verriebenes Gemisch gleicher Gewichte der Säuren verflüchtigte sich, gleichzeitig erhitzt, bei derselben Temperatur.

Von der synthetischen Säure wurden dieselben Salze in ganz derselben Weise dargestellt, wie es bei der Säure aus Cinchonin beschrieben ist; bis in das kleinste Detail ergab sich völlige Übereinstimmung. Selbst das Ausfallen gewisser Salze beim Kochen und Wiederauflösen in der Kälte erfolgte gleich rasch und in gleicher Menge.

Auch der *p*-Nitrobenzylester dieser Säure wurde als nicht krystallisiertes Öl erhalten.

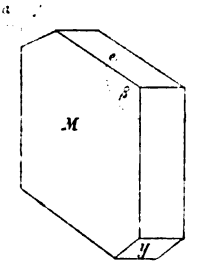
Da krystallisierte Derivate der Säure nicht darzustellen waren, hatte die krystallographische Untersuchung der Säure selber, die recht gut krystallisiert, besonderen Wert. Dieselbe

Digitized by Google

hat auch die krystallographische Identität der zwei Säuren aus Cinchonin und der synthetisch erhaltenen Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure erwiesen.

Herr Dr. Ippen, Assistent am mineralogischen Institute, dem ich auch an dieser Stelle für seine Unterstützung besten Dank spreche, theilt hierüber mit:

»Krystalle monoklin.



Vorherrschend

$$M = \infty P\infty$$
$$T = \infty P$$
$$c = 0P$$

Dazu tritt noch die abstumpfende Fläche $2P\infty = y$.

Habitus tafelförmig, durch Vorherrschen von $\infty P\infty$ und $0P$ bedingt.

In der Zeichnung ist T, das M abstumpft, weggelassen.

Auslöschung schief $\sphericalangle c : c = 30°$.

Winkel	Krystalle der Säure aus Cinchonin	Krystalle der synthetischen Säure 1.	Krystalle der synthetischen Säure 2.
Stumpfer $\sphericalangle$ $c : M$	111° 30′ **	113° 30′ *	112° 42′ *
Spitzer $\sphericalangle$ $c : M$	65° 36′ *	68° 30′ *	70° 15′ *
$\sphericalangle$ $y : c$	wegen nicht scharfer Kanten nicht gemessen		120° 42′ ***

* Mittel aus zwei Messungen,
** bei allen Messungen gefunden,
*** Mittel aus drei Messungen.

Die Messungen wurden unter einem Mikroskop gemacht, dessen Theilkreis ganze Grade zeigt und mit dem Nonius $^1/_{10}°$ abzulesen gestattete.«

Digitized by Google

Zur Kenntnis der Aminosäuren

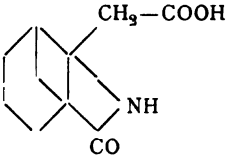
von

Dr. **Hans Meyer.**

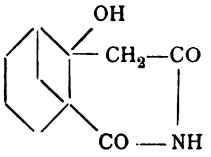
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

Beim Studium der Einwirkung von Ammoniak auf das Cantharidin[1] sah ich mich gezwungen, zwischen den beiden Formeln:



und



eines Derivates eine Entscheidung zu treffen.

Da hier die Methode des »Hofmann'schen Abbaues« mit alkalischer Bromlösung im Stiche lässt und eine Abspaltung des Amins ohne Zertrümmerung des Moleküls unausführbar erschien, auch wegen der erforderlichen hohen Temperatur keine absolut zuverlässige Entscheidung bringen konnte,[2] so musste nach neuen Kriterien gesucht werden.

---

[1] Siehe die nachfolgende Abhandlung.

[2] Vergl. Kwizda, Monatshefte XII, 419.

Digitized by Google

Einen sicheren Anhaltspunkt zur Diagnose des Vorliegens der betreffenden Atomgruppen liefert nun das Verhalten der Substanzen mit Säureimid-, beziehungsweise Aminosäuren-Charakter gegen verdünntes Alkali, und da die hiebei aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten ein gewisses allgemeineres Interesse beanspruchen dürften, so soll im folgenden etwas eingehender über das Gewonnene berichtet werden.

I. Acidimetrie der Aminosäuren.

Die Aminosäuren sind nach Bredigs Definition[1] amphotere Elektrolyte, das sind Stoffe, welche in wässeriger Lösung sowohl $\overset{+}{H}$, als auch $\overset{-}{OH}$ Ionen abzuspalten, beziehungsweise zu binden vermögen.

Von den Molekülen jeder Aminosäure wird ein Theil nach dem Säuredissociationsschema:

$$NH_2—C....COOH \rightleftarrows NH_2—C....\overset{-}{COO}+\overset{+}{H} \qquad 1)$$

ein weiterer der basischen Function entsprechend nach

$$\begin{matrix} OH \\ \diagup \\ H \end{matrix}\!\!>\!NH_2—C...COOH \rightleftarrows \overset{+}{N}H_3—C...COOH+\overset{-}{OH}, \qquad 2)$$

endlich ein dritter unter Bildung eines gleichzeitig positiv und negativ geladenen »Zwitterions«[2] nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} HO \\ \diagup \\ H \end{matrix}\!\!>\!NH_2—C...COOH \rightleftarrows \overset{+}{N}H_3—C...\overset{-}{COO}+[\overset{+}{H}+\overset{-}{OH}=H_2O] \quad 3)$$

in Lösung dissociiert sein.

Das Zwitterion bildet jenen Antheil der Substanz, den wir als »inneres Salz« oder als »betainartig gebunden« zu bezeichnen pflegen.

Mehr oder weniger überwiegt die Säuredissociation bei allen Aminosäuren, und dementsprechend zeigen sie entweder

[1] Zeitschrift für Elektrochemie, VI, 33 (1899).

[2] F. W. Küster, Zeitschrift für anorg. Chemie, 13, 136.

Digitized by Google

entschieden saure oder nahezu oder vollkommen neutrale Reaction, eine alkalisch reagierende Aminosäure ist noch nicht mit Sicherheit beobachtet worden.

Es ist klar, dass wir aus der neutralen Reaction nicht auf eine ausschließlich betainartige Configuration der gelösten Substanz schließen dürfen, mindestens ein Theil wird sich extramolecular neutralisiert haben.[1]

Setzen wir Kalilauge oder eine andere starke Base zu der Lösung einer Aminosäure, so wird je nach der Stärke ihrer basischen Function mehr oder weniger weitgehender Rückgang der Dissociation derselben eintreten und der Neutralisationspunkt wird erreicht, wenn die Summe der übrig gebliebenen positiven Reste und der K-Ionen der Zahl der Säureionen gleichgeworden ist. Dabei ist vorausgesetzt, dass die betreffende Aminosäure stark genug ist, um mit HOK neutrale, nicht hydrolytisch zerfallende Salze zu liefern.

Dies trifft für die den Aminosäuren zugrunde liegenden stickstofffreien Carbonsäuren ganz allgemein zu und eine Discussion der durch den Eintritt verschieden substituierter Ammoniakreste, beziehungsweise durch die Lage der Eintrittsstelle innerhalb des Säuremoleküls bedingten Gleichgewichtsänderungen des Systems wird geeignet sein, das verschiedene Verhalten der Aminosäuren bei der acidimetrischen Untersuchung im voraus zu präcisieren.

Der Einfluss des Ammoniakrestes auf den Grad der Acidität der Stammsubstanz muss sich in zweifacher Weise geltend machen.

Erstens wird die Negativität, oder was dasselbe ist, die durch den Dissociationscoefficienten definierte Stärke der Säure durch mittelbare Leitung innerhalb des Moleküls bei der Substitution eines Wasserstoffes durch den N-haltigen Rest verändert.

Vorzeichen und Grad der Affinitätsänderung sind bedingt durch den Charakter der an den Stickstoff gebundenen Radicale

[1] Vergl. die Anm. S. 828 von Meyer-Jacobsons Lehrbuch, Bd I.

Digitized by Google

und durch die räumliche Entfernung des Amidorestes vom Carboxylwasserstoffe. Der Stickstoff selbst wird hiebei immer acidificierend wirken.

Ein Urtheil über die Größe des mittelbaren Einflusses kann man natürlich nur bei nichtionischen Reactionen gewinnen, unter Verhältnissen, wo der unmittelbare Einfluss der basischen Ionen des Ammoniumhydroxyds nicht ins Spiel kommt, also z. B. bei der Untersuchung der Stabilität der Ester.

Je negativer der Säurerest ist, umso energischer kann er das positive Alkyl binden, eine Schwächung der Säure bedingt leichteren Zerfall des Esters. So ist der Glycocollester:

$$NH_2—CH_2—COOCH_3$$

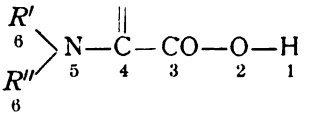
äußerst unbeständig, während der Hippursäureester:

$$NH(C_6H_5CO)CH_2—COOCH_3,$$

in dessen Amidogruppe der negative Phenylrest den positiven Wasserstoff vertritt, sehr stabil ist. Es wird späterhin noch Gelegenheit gegeben sein, auf diese Verhältnisse näher einzugehen.

Der unmittelbare Einfluss der Hydroxylionen ist natürlich von der Concentration und Zahl dieser Ionen abhängig, mithin von der durch den Charakter der Substituenten des stickstoffhaltigen Restes bedingten Fähigkeit des N-Atomes fünfwertig aufzutreten und weiterhin Ionen abzuspalten. Es ist nun evident, dass die mittelbare Beeinflussung des Carboxylwasserstoffes durch die Aminogruppe, in Bezug auf seine mehr oder weniger große Neigung als Ion aufzutreten, relativ gering ist im Vergleiche zu der durch die Wirkung der Hydroxylionen bedingten Verminderung der Acidität.

Denn die geringste Entfernung der Amidogruppe:



vom Carboxylwasserstoff bringt den Stickstoff in die Stelle 5, die Substituenten am Stickstoffe in die Stellung 6. Es wird

Digitized by Google

daher, wenn wir die von Michael[1] angegebene Scala des mittelbaren und unmittelbaren Einflusses von Atomen einer normalen organischen Verbindung:

1—2—3—5—6—4—7—9—10—11—8

acceptieren, der Stickstoff aus der wichtigeren Stellung acidificierend wirken und sein Einfluss kann aus der minderwichtigen Stelle der Substituenten höchstens übercompensiert, sehr leicht aber auch, durch saure Reste, verstärkt werden.

Im Gegensatze dazu haben auf die Fähigkeit des Stickstoffes in der ionisierbaren pentavalenten Form aufzutreten, die in nächster Entfernung wirkenden Reste aus den Stellungen 2 und 3 den größten Einfluss.

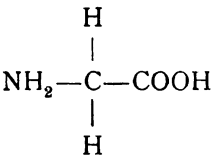
Es wird daher das acidimetrische Verhalten aller Aminosäuren, welches der Summe der mittelbaren und unmittelbaren Beeinflussungen von Carboxyl- und Amidogruppe entspricht, in allererster Linie durch den Charakter der dem Stickstoffe zunächst benachbarten Atome bedingt.

Die Richtigkeit dieses Satzes wird durch die im folgenden gegebene gruppenweise Zusammenstellung der verschiedenen Aminosäuren illustriert.

A. Primäre Aminosäuren.

Die beiden Wasserstoffatome der Aminogruppe verleihen dem Ammoniakreste stark basischen Charakter. Ist nun noch das die NH_2-Gruppe tragende C-Atom mit positiven Resten verbunden, so zeigen die betreffenden Säuren nur geringe Acidität.

Beispiele.



Glycocoll

[1] Journ. prakt. Chemie (II) 60, 331 [1899].

Digitized by Google

I. 0·408 *g* in 100 *cm*³ Wasser bei 20° gelöst, wurden durch 2 *cm*³ $^1/_{10}$n. Barytlösung neutralisiert. Indicator Phenolphtalein (Präparat von Merck).

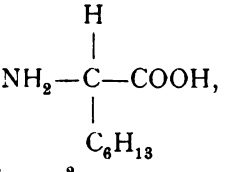
II. 1·245 *g* eines Präparates aus Chloressigsäure wurden siedend mit 11·5 *cm*³ $^1/_{10}$n. Barythydrat neutralisiert. Beim Erkalten des bedeckten Gefäßes nahm die Färbung der Flüssigkeit sichtlich an Intensität zu. Es wurde nach dem Erkalten auf 20° mit HCl angesäuert und wieder mit Baryt neutralisiert. Verbraucht 9 *cm*³ $^1/_{10}$n. $Ba(OH)_2$.

III. 0·988 *g* desselben Präparates verbrauchten zur Neutralisation in der Kälte 2·3 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH. Mit weiteren 15 *cm*³ KOH 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und siedend zurücktitriert. Verbrauch 3 *cm*³. Nach dem Erkalten weitere 11·9 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

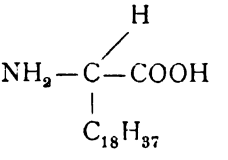
Demnach beträgt die Acidität in Procenten der Carboxylgruppe:

Nach Versuch	I.....	3·6 bei 20° C.,	— bei 100° C.
» »	II.....	1·6 » 20° »	6·9 » 100° »
» »	III.....	1·9 » 20° »	8·3 » 100° »

Noch weniger sauer reagieren natürlich Substanzen, in denen entweder eines oder beide Wasserstoffe durch Alkyle substituiert sind, oder wo die Carboxylgruppe durch positive Gruppen von dem 1-Kohlenstoffatome getrennt ist. So reagieren die Aminocaprylsäure:[1]



die Aminoarachinsäure:[2]

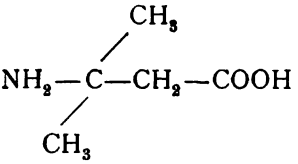


[1] Erlenmeyer und Sigel, Ann. 176, 344.

[2] Tassinari, Ber. 11, 2031.

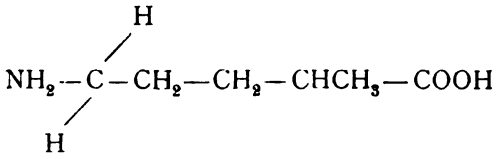
Digitized by Google

und die β-Aminoisovaleriansäure:[1]



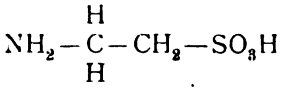
vollkommen neutral.

Auch bei weiterer Entfernung der NH_2-Gruppe vom Carboxyle, wo nach der landläufigen Ansicht der Einfluss der Aminogruppe auf die Säure geschwächt sein sollte, stellt sich, wie das Beispiel der α-Methylhomopiperidinsäure:[2]

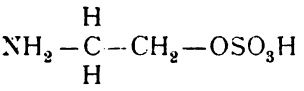


lehrt, Indifferenz gegen die Pflanzenfarbstoffe ein.

Selbst der starke Rest der Schwefelsäure wird durch die »aliphatische« Aminogruppe vollständig abgesättigt, wie dies Erlenmeyer[3] beim Taurin:



und Gabriel[4] bei der Aminoäthylschwefelsäure:



nachgewiesen haben.

Negative Gruppen, wie C_6H_5, $C_6H_4NO_2$ oder COOH wirken nur aus der Stellung 2, sind aber aus der Stellung 3 bereits vollkommen unfähig, die Acidität des Systemes zu beeinflussen.

[1] Heintz, Ann. 198, 49.

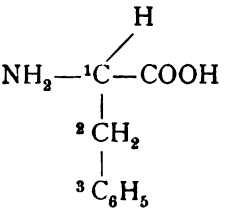
[2] Aschan, Ber. 24, 2445.

[3] Verhandlungen des naturw. Vereines zu Heidelberg, 1867.

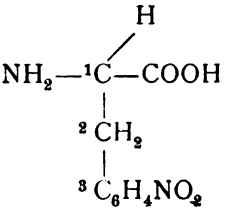
[4] Ber. 21, 2667.

Digitized by Google

So reagiert die wässerige Lösung des Phenylalanins:[1]

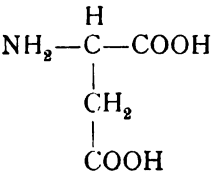


und des Nitrophenylalanins:[2]



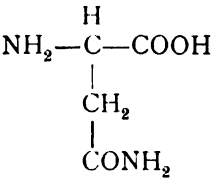
vollkommen neutral.

Auch die beiden Asparaginsäuren:



reagieren als einbasische Säuren. Die *l*-Säure neutralisiert nach Schiff[3] 1·02 Äquivalente $^1/_{10}$n. KOH und die *d*-Aminobernsteinsäure von Walden und Lutz[4] lässt sich mit verdünntem Barytwasser und Phenolphtaleïn scharf als einbasische Säure titrieren.

Sehr interessant ist das Verhalten der beiden Asparagine, des gewöhnlichen oder β-Asparagins:



[1] Erlenmeyer und Lipp, Ann. 219, 196.
[2] Erlenmeyer und Lipp, Ann. 219, 217.
[3] Ann. 303, 189.
[4] Ber. 30, 2796.

Digitized by Google

und des von Piutti[1] entdeckten α-Asparagins:

$$NH_2-\underset{\displaystyle CONH_2}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}-CH_2-COOH.$$

In beiden Substanzen lässt sich der acidificierende Einfluss der $CONH_2$-Gruppe deutlich erkennen, und zwar ist α-Asparagin weit saurer als das Isomere.

Wenn aber Hugo Schiff in seiner schönen Abhandlung[2] »Über Methylenasparagine« schreibt: »Seiner Constitution nach ist α-Asparagin, dessen Carboxyl nicht direct an die Gruppe $CHNH_2$ gebunden ist, deutlich sauer. Der Einfluss des entfernteren Amides ist aber doch noch vorhanden, denn die concentriertere wässerige Lösung wird bereits neutral, nachdem auf ein Molekül α-Asparagin 0·63 Moleküle Normalkali verbraucht worden«, so kann ich dieser Erklärungsweise nicht beipflichten.

Das α-Asparagin reagiert nicht deshalb sauer, weil sein Carboxyl nicht direct an die $CHNH_2$-Gruppe gebunden ist, denn — wie weiter oben gezeigt wurde — reagieren selbst Körper mit der Kette $NH_2—C—C—C—C—COOH$ (und alle zwischenliegenden Glieder, auch die β-Aminopropionsäure[3]) neutral, falls in der Nachbarschaft des NH_2 sich keine negativen Substituenten befinden.

Es wird auch nicht der saure Charakter des Asparagins durch die Anwesenheit der $CONH_2$-Gruppe abgeschwächt, wie Schiff meint, sondern vielmehr verstärkt, ja die Carbamidgruppe äußert sogar einen stärkeren Einfluss als das Carboxyl, wie aus dem Vergleiche von Asparagin und Asparaginsäure hervorgeht. Dieses anscheinend paradoxe Verhalten wird verständlich, wenn wir bedenken, dass bei der Titration nicht die freie, sondern die durch Alkali neutralisierte Carboxylgruppe vorliegt.

---

[1] Gazz. chim. ital. 18, 463.

[2] Ann. 310, 37.

[3] Heintz, Ann. 156, 48.

Digitized by Google

Die Acidität des Asparagins ist in hohem Maße von der Temperatur abhängig, worauf schon Claassen[1] und vor allem Degener[2] hingewiesen haben.

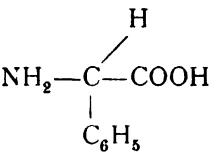
1·5 *g* krystallwasserhaltiges β-Asparagin wurden in 2 *l* Wasser gelöst und hievon je 100 *cm*³ titriert ($^1/_{200}$n. Lösung).

Es verbrauchten zur Neutralisation bei:

20° C.	...0·45 *cm*³	$^1/_{10}$n. $Ba(OH)_2$,	entsprechend	Carboxyl	9%
29 »	...0·7	»	»	»	14
40 »	...0·8	»	»	»	16
50 »	...0·8	»	»	»	16
60 »	...1·0	»	»	»	20
70 »	...1·1	»	»	»	22
80 »	...1·4	»	»	»	28
90 »	...1·5	»	»	»	30
99 »	...1·5	»	»	»	30

Um den Einfluss der Concentration zu erfahren, wurden 0·7736 *g* in 100 *cm*³ Wasser gelöst und bei 18° C. und bei Siedetemperatur titriert. Es wurden hiebei 4·5 *cm*³, beziehungsweise 15 *cm*³ $^1/_{10}$n. $Ba(OH)_2$ verbraucht, entsprechend 8·8% und 29·2% gegen 9% und 30% in circa zehnfacher Verdünnung. Der Einfluss der Concentration innerhalb dieser Grenzen ist also nicht erheblich.

Während, wie oben dargelegt wurde, der Phenylrest und das Carboxyl aus der 3-Stellung die Acidität nicht mehr zu beeinflussen vermag, ist die Säure



von Stöckenius[3] und Tiemann[4] mit ausgeprägter Acidität ausgestattet, wie die Titration erwies:

[1] Zeitschrift der Zuckerind. d. D. R. 1894, 692.

[2] Festschrift der Techn. Hochschule zu Braunschweig, Carolo-Wilhelmina 1897, S. 454.

[3] Ber. 11, 2002.

[4] Ber. 13, 382.

Digitized by Google

0·2880 *g* verbrauchten zur Neutralisation 19·3 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Berechnet ..... 19·1 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

B. Secundäre Aminosäuren.

Der Ersatz des einen Aminowasserstoffes durch Alkyl hat eine Vermehrung des basischen Charakters zur Folge.

Beispiele:

$$NHCH_3—\underset{H}{\overset{H}{C}}—COOH.$$

Sarkosin.

0·2366 *g* in 100 *cm*³ Wasser gelöst, verbrauchten zur Neutralisation 0·2 *cm*³ $^1/_{10}$n. $Ba(OH)_2$. — In der Siedehitze wurden noch weitere 0·3 *cm*³ verbraucht.

Dies entspricht in Procenten eines Carboxyls:

bei 20° C..... 0·75%

gegenüber dem Mittelwerte für Glycocoll 2·3%;

bei 100° C..... 1·9%

gegenüber dem Mittelwerte für Glycocoll 7·6%.

Vom Äthylglycin gibt Heintz[1] sogar an, dass es in wässeriger Lösung auf rothes Lackmuspapier schwach bläuend wirke. Bei einer Wiederholung des Versuches, der wichtig erscheint, weil hier vielleicht das einzige Beispiel einer alkalisch reagierenden Aminosäure vorliegen würde, konnte ich indess die Angabe von Heintz nicht bestätigen. Auch gegen Kali und Phenolphtaleïn zeigt die Substanz eine, wenn auch minimale, Acidität.

0·282 *g* wurden durch 0·05 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH neutralisiert.

[1] Ann. 128, 38. — Eine ähnliche Beobachtung (Journ. pr. Ch. II, 12, 250) war ich noch nicht zu controlieren in der Lage. Übrigens ist Lackmus, worauf vor kurzem (Ann. 310, 32) auch Schiff wieder aufmerksam machte, bei derartigen Säuren kein verlässlicher Indicator.

Digitized by Google

Kreatin:

$$NH = CNH_2NCH_3CH_2COOH$$

reagiert bei 20° C. neutral. Bei 100° wurden 0·498 *g* durch 0·1 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH neutralisiert.

β-ν-Dimethyltaurin:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ N—CH_2—CHCH_3—SO_3H \\ H \end{matrix}$$

ertheilt nach Gabriel[1] dem Wasser nur schwach saure Reaction. Da das nicht substituierte Taurin neutral reagiert, so ist auch hier für die ganz reine Substanz Neutralität zu erwarten.

Tritt ein negativer Substituent, wie Phenyl oder ein Säurerest in die Aminogruppe ein, so wird die Wirkung des Iminowasserstoffes übercompensiert und die resultierende Säure ist daher immer stärker als die stickstofffreie Stammsubstanz.

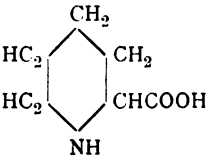
So erklärt sich der scheinbare Widerspruch, den Bredig constatieren zu müssen[2] glaubte, dass im Phenylglycocoll die Essigsäure durch den Eintritt des »basischen« Anilinrestes um das doppelte verstärkt werde.

Noch stärkere Säuren sind natürlich die Acetursäure und die Hippursäure. Zu den secundären Aminosäuren sind auch die cyklischen Carbonsäuren, welche sich vom Pyrrolidin und Piperidin ableiten, zu zählen.

Wie vorauszusehen, sind diese Säuren alle nahezu oder vollkommen neutral.

Beispiele:

Pipecolinsäure:[3]



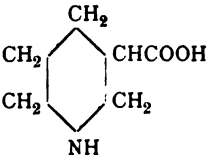
[1] Ber. 22, 2987.

[2] Zeitschrift für phys. Chemie, 3, 189.

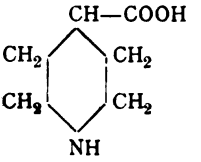
[3] Ladenburg, Ber. 24, 640.

Digitized by Google

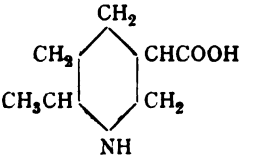
Nipecotinsäure:[1]



Isonipecotinsäure:[2]



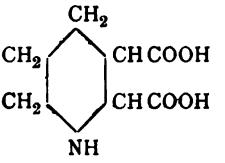
und α'-Methylnipecotinsäure:[3]



hat zuerst Ladenburg mit seinen Schülern untersucht und gefunden, dass nur die concentrierten wässerigen Lösungen dieser Substanzen deutlich sauer reagieren.

Seither hat Willstädter[4] gezeigt, dass ganz reine Pipecolinsäure auch in concentrierter Lösung vollkommen neutral reagiert und ich kann diese Angabe auch für die Nipecotinsäure bestätigen. Ist die Säure soweit gereinigt, dass sie schwefelsaure Permanganatlösung nur mehr langsam angreift, so ist auch alle Acidität verschwunden.

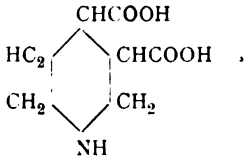
Die Hexahydrochinolinsäure von Besthorn:[5]



[1] Ladenburg und Karan, Ber. 25, 2773.
[2] Ladenburg und Wendler, Ber. 25, 2769.
[3] Auerbach, Ber. 25, 3492.
[4] Ber. 29, 390.
[5] Ber. 28, 3153.

Digitized by Google

und die Hexahydrocinchomeronsäure von Königs und Wolff



reagieren einbasisch, werden aber zweibasisch beim Übergange in das Nitrosamin.[1]

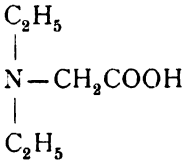
Analog verhält sich nach Skraup[2] die Cincholoiponsäure.

Cincholoipon[3] und Merochinen[4] geben keine gut charakterisierten Salze mit Metalloxyden, dagegen besitzen die Nitroso- und Acetylverbindungen derselben den ausgesprochenen Charakter einbasischer Säuren.

C. Tertiäre Aminosäuren.

Sind beide Amidwasserstoffe durch positive Reste substituiert, so entstehen Substanzen ohne merklichen Säurecharakter; immerhin mag gelegentlich in ähnlicher Weise wie bei den Nitrilbasen[5] die Fähigkeit zur Bildung von fünfwertigem Stickstoff, etwa aus sterischen Gründen, verringert sein.

So reagiert,[6] im Gegensatze zu dem neutralen Äthylglycin, das Diäthylglycocoll:



»eher schwach sauer als alkalisch«.

Die hierhergehörigen stickstoffalkylierten Pyrrolidin- und Piperidinderivate zeigen keinerlei saure Eigenschaften.

---

[1] Ber. 29, 2189.

[2] Monatshefte für Chemie, VIII, 825.

[3] A. a. O. IX, 825.

[4] Königs, Ber. 27, 905.

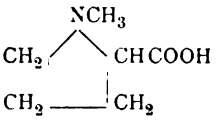
[5] Ostwald, Journal für prakt. Chemie, II, 33, 360.

[6] Heintz, Ann. 140, 219.

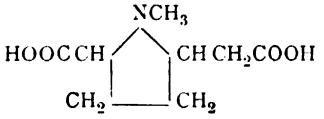
Digitized by Google

Beispiele.

Hygrinsäure:



ist nach den Versuchen von Liebermann und Kühling[1] der Salzbildung mit Basen unfähig, auch die von Willstädter titrierte[2] Tropinsäure reagiert ihrer Formel:[3]



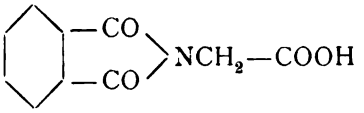
gemäß als einbasische Säure.

Das Arekaidin[4] reagiert ebenfalls nahezu neutral:

0·482 *g* verbrauchten bei 20° 0·4 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Auf die Frage nach der Constitution dieser Substanz wird weiter unten noch näher eingegangen werden.

Tertiäre Aminosäuren mit negativen Substituenten sind natürlich starke Säuren, so ist beispielsweise die Phtaloylaminoessigsäure:



nach Ostwalds Messungen der Hippursäure an Acidität überlegen[5] und ebenso lassen sich die mit der negativen Methylengruppe beladenen Asparagine von Schiff:

---

[1] Ber. 24, 412.

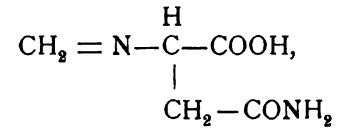
[2] Ber. 28, 3278.

[3] Willstädter, Ber. 31, 1536.

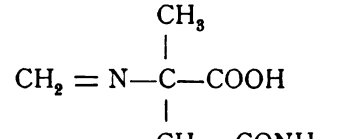
[4] Jahns, Arch. f. Pharm. 229, 683. — Ich habe die Substanz durch Reduction von Trigonellin mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Das Trigonellin erhält man weit bequemer als nach der Methode von Hantzsch (Behandeln von nicotinsaurem Kali mit Jodmethyl, Verwandeln in das Chlormethylat mit Chlorsilber, Extraction mit Chloroform etc.) durch Erhitzen von freier Nicotinsäure mit Jodmethyl auf 150° und Schütteln des in Wasser gelösten Reactionsproductes mit Silberoxyd. Das Filtrat wird mit H_2S behandelt, zur Trockene gedampft und nochmals aus wenig Wasser umkrystallisiert.

[5] Zeitschrift für physik. Chemie, 3, 190.

Digitized by Google

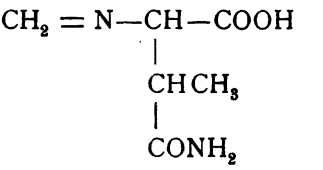


Methylenasparagin[1]



Methylenhomoasparagin[2]

und



Methylenglutamin[3]

als einbasische Säuren titrieren.

D. Aromatische Aminosäuren.

Das Verhalten der aromatischen Aminosäuren ist durch den Charakter des Benzolkernes bestimmt. In welcher relativen Stellung Amidogruppe und Carboxyl sich auch befinden mögen. immer ist die NH_2-Gruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden, welches seinerseits eine doppelte Bindung besitzt. Auf den stark acidificierenden Einfluss der Gruppe

$$-HC = CH-$$

ist schon wiederholt hingewiesen worden; zuerst wohl von Ostwald,[4] dann von Marckwald,[5] Ernest Charon[6] und namentlich auch von Henrich.[7]

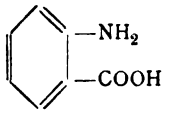
---

[1] Ann. 310, 32.
[2] A. a. O. 39.
[3] A. a. O. 43.
[4] Zeitschrift phys. Ch. 3, 170, 241, 369.
[5] Ann. 279, 9. — Ber. 28, 1501.
[6] Thèse Gauthier-Villars, 1898. — Compt. Rend., Bd. 128, 736.
[7] Ber. 31, 2103. — Monatshefte, XVIII, 155; XX, 544.

Digitized by Google

Die in 1., 2. befindliche stark negative Gruppe paralysiert nun die Wirkung der Aminowasserstoffe so vollständig, dass, wie der Versuch zeigte, die drei isomeren Aminobenzoesäuren ein ganzes Molekül Alkali zu ihrer Neutralisation benöthigen.

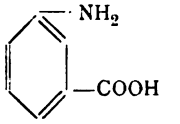
1. Anthranilsäure:



0·487 *g* verbrauchten 35·8 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Berechnet ..... 35·5 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

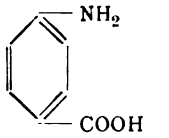
2. Metaaminobenzoesäure:



0·243 *g* verbrauchten 17·7 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Berechnet ..... 17·7 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

3. Paraaminobenzoesäure:



0·482 *g* verbrauchten 35·2 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Berechnet ..... 35·15 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Um den etwaigen Einfluss einer den Amidorest substituierenden Alkylgruppe kennen zu lernen, habe ich mir Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl-, Isobutyl- und Isoamylanthranilsäure bereitet.

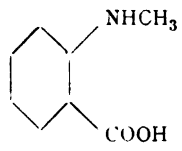
Diese Substanzen, von denen nur die Methylanthranilsäure sich in der Literatur verzeichnet findet, nach der üblichen Methode mittels alkoholischen Kalis und Jodalkyl darzustellen, gelingt nicht in befriedigender Weise. Die Ausbeute beträgt kaum mehr als 10 bis 20% an dem reinen Derivate; nebenbei wird etwas Carboxylester und viel tertiäre Säure gebildet, ein

Digitized by Google

Theil der Anthranilsäure wird zurückgewonnen. Es hat sich nun gezeigt, dass man die homologen Anthranilsäuren in ausgezeichneter Ausbeute und gleich nahezu rein erhält, wenn man anthranilsaures Kali in der zehnfachen Menge Wassers gelöst, mit der berechneten Menge Jodalkyl einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Schon während des Kochens scheidet sich die Hauptmenge des Reactionsproductes als helles Öl ab, das beim Erkalten zu einem Kuchen erstarrt, während sich der Rest in langen, fluorescierenden Nadeln in der Flüssigkeit ausscheidet.

Das Rohproduct wird in nicht zu wenig heißem Alkohol gelöst und vorsichtig bis zur Trübung mit warmem Wasser versetzt. Nach dem Erkalten ist dann die Lösung mit langen Nadeln des analysenreinen Reactionsproductes erfüllt. Die untersuchten Substanzen sehen einander alle sehr ähnlich. Sie bilden langgestreckte, breite Nadeln von bläulichem Flächenschimmer. Ihre Lösungen, namentlich in Alkalien, fluorescieren wunderschön blau. In Alkohol und Äther sind sie sehr leicht, in Wasser fast gar nicht löslich. In reinem Zustande farblos und geruchlos, werden sie beim längeren Aufbewahren eigenthümlich gelbgrau.

Methylanthranilsäure:



Dieselbe ist schon durch das D. R. P. 79404 der Actiengesellschaft für Anilinfabr. Berlin[1] bekannt. Von Zacharias[2] wurde sie als Nebenproduct aus *o*-Nitrosomethylaminobenzoesäureester durch Erhitzen mit NH_3 erhalten. Der Schmelzpunkt meines Productes lag bei 178° C. (Fortmann[3] 179°, Act. für Anil. Berl.: 177·5°).

[1] Patentblatt 16, 195.

[2] Journal für prakt. Chemie, [2] 43, 449.

[3] Journal für prakt. Chemie, [2] 47, 400.

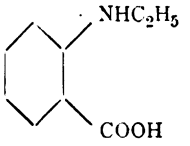
Digitized by Google

Die Titration ergab:

0·302 *g* verbrauchten zur Neutralisation 19·2 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Berechnet ..... 20·0 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Äthylanthranilsäure:



Diese Substanz schmilzt bei 152 bis 153° C. (uncorr.) Farblose, lange Nadeln.

Eine Elementaranalyse bewies die Reinheit des untersuchten Präparates.

0·1519 *g* gaben 0·3646 *g* CO_2 und 0·0964 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

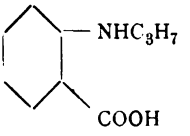
	Berechnet für $C_9H_{11}O_2N$	Gefunden
C.....	65·5	65·5
H.....	6·7	7·05

Resultat der Titration:

0·1964 *g* verbrauchten 11·9 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Berechnet ..... 12·66 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

n-Propylanthranilsäure:



Die Substanz bildet auch im reinsten Zustande etwas grünstichige, platte Nadeln. Schmelzpunkt 110° C. (uncorr.)

Stickstoffbestimmung:

0·250 *g* gaben bei $t = 20°$ C. und $b = 752$ *mm* Druck 17·4 *cm*³ feuchten Stickstoff.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

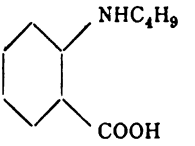
	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N$	Gefunden
N.....	7·82	7·85

Die Titration ergab:

0·328 *g* verbrauchten 17·8 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Berechnet ..... 18·32 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Isobutylanthranilsäure:



Schmelzpunkt 84° C. (uncorr.) Lange, farblose Nadeln.
Die Analyse ergab:

0·256 *g* gaben 0·6432 *g* CO_2 und 0·186 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

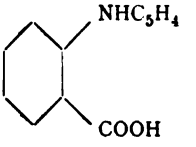
	Berechnet für $C_{11}H_{15}O_2N$	Gefunden
C.....	68·4	68·5
H.....	7·8	8·07

Die Titration ergab:

0·218 *g* verbrauchten 10·4 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Berechnet ..... 11·3 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Isoamylanthranilsäure:



Schmelzpunkt 68 bis 70° C. (uncorr.) Lange, farblose Nadeln. Nur durch wiederholtes Umkrystallisieren kann die Substanz von dem anhaftenden »Amylgeruche« befreit werden.

Digitized by Google

Die Elementaranalyse lieferte nachfolgende Zahlen:

0·2012 *g* gaben 0·5133 *g* CO_2 und 0·1468 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{17}O_2N$	Gefunden
C.....	69·6	69·58
H.....	8·2	8·11

Titration:

0·228 *g* verbrauchten zur Neutralisation 10·4 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Berechnet ..... 11·0 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Nach den gegebenen Daten zeigt sich demnach in allen Fällen eine durch das Alkyl bedingte, allerdings recht kleine Abschwächung der Acidität. Dieselbe beträgt für

Methyl.....	4 %
Äthyl.....	6
n-Propyl	3
i-Butyl	7·5
i-Amyl	5·5

des für COOH berechneten Wertes. Die Titrationen wurden mit einer wiederholt controlierten $^1/_{10}$n. Kalilauge bei Zimmertemperatur durchgeführt.

E. Pyridinderivate

(Pyridin-, Chinolin- und Isochinolincarbonsäuren).

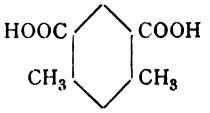
Wie wohl nicht anders zu erwarten, ist in keiner der drei relativen Lagen von Stickstoff und Carboxyl eine Abschwächung des sauren Charakters zu constatieren, wie folgende Tabelle ergibt:

Digitized by Google

Stellung	Name der Säure	Substanzmenge Gramm	Verbrauchte	Berechnete
			Kubikcentimeter $^1/_{10}$n. KOH	
Py α	Picoilnsäure	0·2900	23·6	23·6
β	Nicotinsäure	0·3410	27·7	27·73
γ	Isonicotinsäure	0·2180	17·8	17·73
γ	Cinchoninsäure	0·5740	32·3	33·16
α β	Chinolinsäure	0·3112	37·5	37·26
β γ	Cinchomeronsäure	0·3784	45·8	45·3
β γ	Papaverinsäure	0·2106	14·5	14·54
α′β	Isocinchomeronsäure	0·1890	22·5	22·6
α β γ	Pyridintricarbonsäure	0·1012	14·5	14·4

Da bekanntlich[1] der basische Charakter der Pyridinderivate durch den Eintritt von Methyl in den Kern erhöht werden kann, mussten auch homologe Säuren untersucht werden.

Lutidindicarbonsäure:



Die nach Schiff und Prosio[2] dargestellte Substanz wurde wiederholt aus viel siedendem Wasser umkrystallisiert.

0·214*g* bei 120° zur Gewichtsconstanz getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 22·0 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Berechnet ..... 22·1 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

α′-Methylpicolinsäure.

Diese, seither auf gleiche Weise von Ladenburg und Scholtze[3] und Pinner[4] aus der Fraction 145 bis 150° des

[1] Walker, Z. f. phys. Chem., 4, 340.
[2] Gaz. chim. ital. 25, II, 77.
[3] Ber. 33, 1081.
[4] Ber. 33, 1225.

Digitized by Google

Theerlutidins durch gelinde Oxydation erhaltene Säure wurde zweimal über das Kupfersalz gereinigt und dann nach Pinners Angabe durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol von den letzten Spuren Nicotinsäure getrennt.

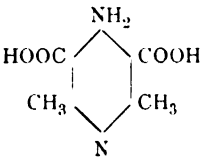
0·328 *g* der wasserfreien Säure wurden durch 23·9 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH neutralisiert.

Berechnet ..... 24·0 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Demnach hat der Eintritt von Methyl die Basicität der Pyridincarbonsäuren nicht vermindert.[1]

Aminopyridincarbonsäuren.

Von den zehn theoretisch möglichen Aminopyridincarbonsäuren sind erst drei bekannt: die α-Amino-β′-Carbonsäure von Marckwald,[2] die α-Amino-β-Carbonsäure von Philips[3] und die β-Amino-γ-Carbonsäure von Blumenfeld.[4] Die beiden ersteren wurden der Titration unterworfen und gaben die für ein Äquivalent Kaliverbrauch berechneten Zahlen. Es ist aber beabsichtigt, die Untersuchung auch auf die übrigen Aminosäuren auszudehnen, denn die eigenartigen Verhältnisse des Pyridinmoleküles lassen es denkbar erscheinen, dass unter gewissen Umständen, etwa aus der γ-Stellung, die Aminogruppe anders wirksam auftritt, als aus der α- oder β-Stellung. Gibt doch auch Marckwald an,[5] dass die »sauren« Salze der Säure

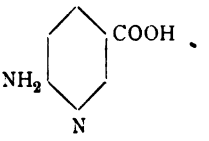


neutral reagieren.

[1] Vergl. Ostwald, Z. f. phys. Chem., 3, 391.
[2] Ber. 27, 1319.
[3] Ann. 288, 262.
[4] Monatshefte für Chemie, XVI, 702.
[5] Ber. 27, 1323.

Digitized by Google

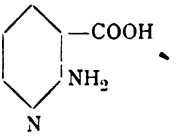
Titration der α-Amino-β′-Pyridincarbonsäure:



0·312 *g* verbrauchten zur Neutralisation 22·6 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Berechnet ..... 22·6 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Titration der α-Amino-β-Pyridincarbonsäure:



0·228 *g* verbrauchten zur Neutralisation 16·4 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Berechnet ..... 16·5 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

F. Betaine.

Es wurde eine Anzahl Betaine untersucht, weil hier, wo die größtmögliche Basicität realisiert ist, vielleicht ein alkalisch reagierender Körper angetroffen werden konnte.

Da dies nun nicht der Fall ist, ist a fortiori die Möglichkeit der Existenz einer alkalisch reagierenden Aminosäure mit nicht-quaternärer Kohlenstoff—Stickstoffbindung als außerordentlich gering zu betrachten.

Picolinsäureäthylbetain.[1]

0·388 *g* reagierten bei 20° vollkommen neutral. Bei 100° wurde 0·1 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH aufgenommen.

Nicotinsäuremethylbetain[2]

reagiert nach Hantzsch neutral. — Auch diese Substanz nimmt, wie wohl alle Betaine, beim Erhitzen eine sehr geringe

---

[1] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, XV, 170.

[2] Ber. 19, 33.

Digitized by Google

Kalimenge (gefunden für 9·281 *g* 0·05 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH) auf, die in der Kälte wieder abgespalten wird.

Apophyllensäure.

I. 0·2464 *g* eines Präparates aus Cotarnin verbrauchten 13·6 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Berechnet für ein Carboxyl... 13·61 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

II. 0·2654 *g* eines synthetischen Productes neutralisierten 14·4 *cm*³ $^1/_{10}$n. $Ba(OH)_2$.

Berechnet für 1 COOH.... 14·66 *cm*³ $^1/_{10}$n. $Ba(OH)_2$.

Die Apophyllensäure reagiert also vollkommen als einbasische Säure.[1]

Betain aus Schlempe.

Die freie »Base« reagiert bei 20° vollkommen neutral. Bei 100° wurden von 0·472 *g* noch nicht 0·1 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH aufgenommen. Das HCl-Salz ergab:

0·480 *g* verbrauchten 30·4 statt 31·2 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Die neutrale Reaction der Lösungen von Pyridinbetain,[2] Cinchoninsäuremethylbetain,[3] Paraoxycinchoninsäuremethylbetain[4] und Cinchoninsäurebenzylbetain[5] wurde von ihren Entdeckern ausdrücklich constatiert.

Cinchomeronsäureäthylbetain hat Blumenfeld[6] als einbasische Säure titriert.

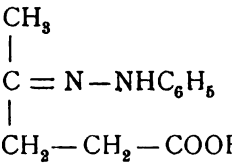
G. Hydrazonsäuren.

Die beiden untersuchten Säuren ließen sich, wie zu erwarten war, glatt titrieren.

[1] Vergl. v. Gerichten, Ann. 210, 85.
[2] v. Gerichten, Ber. 15, 1251.
[3] Claus, Ann. 270, 348.
[4] Claus, Ann. 282, 96.
[5] Claus und Muchall, Ber. 18, 305.
[6] Monatshefte für Chemie, XVI, 689.

Digitized by Google

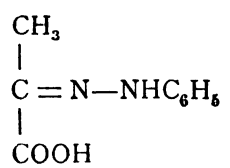
Laevulinsäurephenylhydrazon:



0·442 *g* verbrauchten 24·7 *cm*³ $^1/_{10}$n. $Ba(OH)_2$.

Berechnet....24·86 *cm*³ $^1/_{10}$n. $Ba(OH)_2$.

Brenztraubensäurephenylhydrazon:



0·304 *g* verbrauchten 17·0 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Berechnet..... 17·1 *cm*³ $^1/_{10}$n. KOH.

Allgemeine Bemerkungen.

Die oben dargelegten Gründe für die jeweiligen Aciditätsverhältnisse der Aminosäuren lassen sich in verschiedentlichen Fällen auch zur Erklärung anderer Erscheinungen heranziehen.

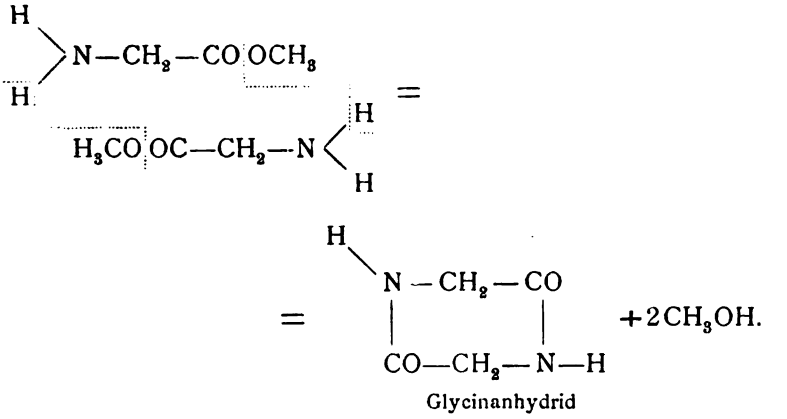
So zeigen Acidität der Aminosäuren und Stabilität ihrer Ester vollständigen Parallelismus.

Die neutralen oder nur schwach sauren, gesättigten Aminosäuren, sowie die Carbonsäuren des Piperidins und Pyrrolidins sind äußerst unbeständig.

Sie verhalten sich eben wie ein Gemisch von Säureester und Ammoniumbase, reagieren daher auch in ganz analoger Weise; entweder so, dass Verseifung zu dem Ammoniumsalze eintritt, oder so, dass unter Abspaltung von Alkohol ein Säureamid entsteht.

Auf letztere Weise entstehen z. B. aus den Aminosäuren der Fettreihe die sogenannten Anhydride:

Digitized by Google



Glycinanhydrid

Natürlich sind auch Zwischenproducte dieser Reaction denkbar. Bei den Aminosäuren mit herabgesetzter Basicität wird man zwei Classen zu unterscheiden haben.

Die erste, wo wie z. B. bei der Hippursäure:

$$C_6H_5NH—CH_2—COOH$$

der saure Substituent seine Wirkung ausschließlich auf den Aminorest ausübt: Die Substanzen dieser Gruppe sind stabile Säuren, welche auch stabile Ester liefern.

Die ungesättigten Aminosäuren anderseits, welche die Doppelbindung in αβ-Stellung zum Carboxyl haben, z. B.

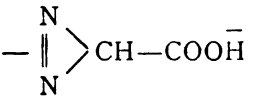
$$NH_2—CH = CH—COOH,$$

sind als solche äußerst unbeständig oder überhaupt nicht existenzfähig, liefern aber stabile Ester.

Hier ist ein Kohlenstoffatom stärker als den Affinitätsverhältnissen dieses Elementes entspricht, mit negativen Gruppen beladen und daher tritt bei solchen ungesättigten Säuren ebenso wie bei der Nitroessigsäure:

$$\bar{N}O_2—CH_2—C\bar{O}OH$$

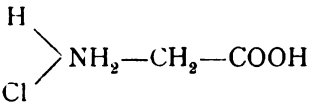
oder der Diazoessigsäure



Kohlensäureabspaltung ein.

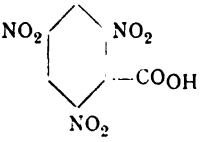
Digitized by Google

Wird aber in den Stammsubstanzen dieser Körper, also z. B. in der Chloressigsäure, der negative Carboxylwasserstoff durch die positive Alkylgruppe compensiert, so kann man ebenso in diese neutralisierten Substanzen negativere Gruppen einführen, ohne die Stabilität des Systems zu erschüttern, wie man anderseits leicht die durch Mineralsäuren in Bezug auf die Aminogruppe neutralisierten Säuren des Typus:



in stabile Ester verwandeln kann.

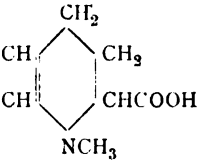
Für die größere Stabilität der ungesättigten cyclischen Gebilde, also z. B. der Benzol- und Pyridincarbonsäuren, liefert die Thiele'sche Theorie der gegenseitigen Neutralisation der conjugierten Doppelbindungen eine ausreichende Erklärung. Es ist übrigens auch hier zu beobachten, dass eine Anhäufung stark negativer Gruppen im Moleküle wie in der schon in wässeriger Lösung zersetzlichen Trinitrobenzoesäure:



sich bemerkbar macht, während die Nähe des acidificierenden Stickstoffes die leichte Abspaltbarkeit der in α-Stellung befindlichen Carboxylgruppen im Pyridin bedingt.

Die angeführten Gesetzmäßigkeiten lassen sich auch für Constitutionsbestimmungen verwerten.

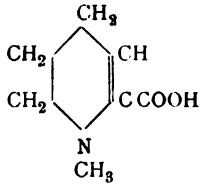
So lässt sich z. B. mit Sicherheit behaupten, dass die von Jahns[1] dem Arekaidin zugetheilte Formel einer Tetrahydro-*n*-Methylnicotinsäure in Bezug auf die von demselben der Doppelbindung zugewiesene Stellung:



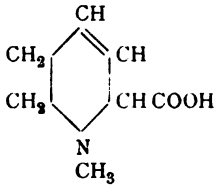
[1] Archiv f. Pharm. 229, 683.

Digitized by Google

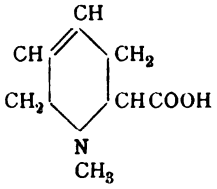
kaum die richtige sein kann, denn das Arekaidin reagiert neutral, während eine Substanz mit negativ substituiertem Stickstoffe entschieden sauer reagieren müsste. Da die gleichen Erwägungen für die Formel



geltend gemacht werden können, bleibt für das Arekaidin nur die Wahl zwischen



und



Versuche, auch hier eine Entscheidung zu bringen, sind im Gange.

Noch ein Wort über die beobachtete starke Zunahme der Acidität der Aminosäuren mit der Temperatur.

Dieselbe lässt sich keinesfalls mit einer durch die vergrößerte Dissociation der Säure bedingten Zunahme der H-Ionenzahl allein erklären, da die gefundenen Werte weit über das Maß einer nach den bisherigen Beobachtungen möglichen Zunahme hinausgehen. Vielmehr ist jedenfalls ein Hauptfactor dieser Erscheinung die mit zunehmender Temperatur rasch abnehmende Fähigkeit des Stickstoffes in der pentavalenten Form aufzutreten.

II. Acidimetrie der Säureimide.

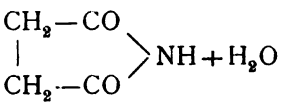
Alle untersuchten Säureimide — es wurden substituierte und nichtsubstituierte Repräsentanten der Fettreihe, sowie aromatische und Pyridinderivate ausgewählt — zeigten bei der Titration mit $^1/_{10}$n. KOH- oder $Ba(OH)_2$-Lösung das gleiche

Digitized by Google

Verhalten: Sie wurden bei Siedehitze rasch, bei Zimmertemperatur langsam, aber ebenso vollständig schon durch äquimoleculare Mengen Alkali glatt verseift. Die Titration dieser Substanzen — je nach der Löslichkeit in wässeriger oder wässerig-alkoholischer Lösung durchgeführt — bietet das Bild eines »verzögerten Neutralisationsphänomens«.

Als Indicator diente neutralisierte Phenolphtaleïnlösung. Die Resultate waren sowohl bei Anwendung von Kalilauge, als mit Barythydrat dieselben.

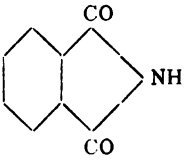
1. Succinimid:



$0 \cdot 350\,g$ verbrauchten zur Rothfärbung des Phenolphtaleïns in der Kälte $3\ cm^3$ $^1/_{10}$n. KOH. Die Lösung wurde nun zum Sieden erhitzt, wobei Entfärbung eintrat. Nun wurden noch successive $27\ cm^3$ KOH zugefügt, wobei stets nach kurzem Schütteln die Röthung verschwand. Ein weiterer Zusatz von $0 \cdot 5\ cm^3$ verursachte bleibende Färbung, die nach 12 Stunden noch nicht verblasst war.

Berechnet	$29 \cdot 9\ cm^3$,
gefunden	$30 \cdot 0$

2. Phtalimid:



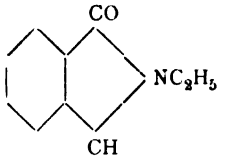
Das in wässerigem Alkohol aufgelöste Phtalimid ($0 \cdot 291\,g$) nahm direct in der Kälte $4\ cm^3$ $^1/_{10}$n. $Ba(OH)_2$ auf. Weitere $19\ cm^3$ verschwanden rasch bei mäßigem Erwärmen. Der letzte Zusatz von $0 \cdot 5\ cm^3$ verschwand noch innerhalb einer Minute. Weitere $0 \cdot 3\ cm^3$ verursachten intensive Rothfärbung, die nach 24 Stunden, während welcher Zeit das Kölbchen

Digitized by Google

bedeckt gestanden hatte, durch 0·1 cm^3 $^1/_{10}$n. HCC zum Verschwinden gebracht wurde.

Berechnet ..... 19·8 cm^3,
gefunden ..... 19·7

3. Äthylphtalimid:

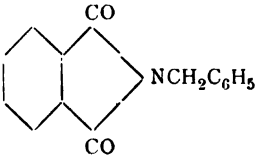


ließ sich bei Siedehitze innerhalb weniger Minuten austitrieren.

0·2604 g neutralisierten 15·0 cm^3 $^1/_{10}$n. KOH.

Verbraucht von 0·322 g .... 20·3 cm^3 $^1/_{10}$n. KOH,
berechnet ..... 21·6 » »

4. Benzilphtalimid:

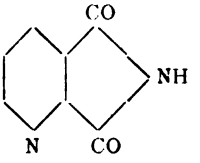


Die in wässerigem Alkohol suspendierte Substanz ließ sich siedend in wenigen Minuten titrieren, wobei sie successive in Lösung gieng.

0·3155 g verbrauchten bis zur bleibenden Röthung 13·55 cm^3 $^1/_{10}$n. KOH.

Berechnet..... 13·31 cm^3 $^1/_{10}$n. KOH.

5. Chinolinsäureimid:

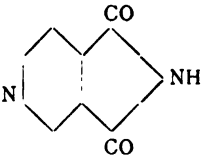


Die ersten 16 cm^3 verschwanden sehr rasch. Die zuletzt nach Zusatz von 0·3 cm^3 entstandene Rothfärbung war nach

Digitized by Google

vierstündigem Erhitzen der Lösung auf dem Wasserbade noch nicht verschwunden.

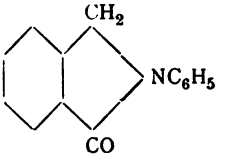
6. Cinchomeronsäureimid:



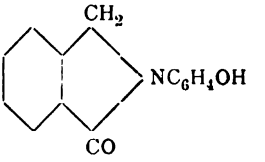
0·128 *g* verbrauchten siedend 8·4 *cm*³ $^1/_{10}$n. $Ba(OH_2)$ bis zur bleibenden Rothfärbung.

Berechnet.... 8·65 *cm*³ $^1/_{10}$n. $Ba(OH)_2$.

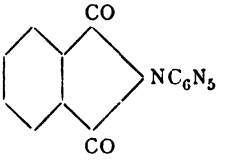
Dass Phtalidanil:



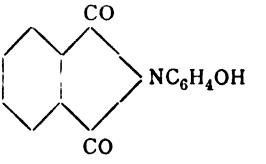
und Oxyphtalidanil:



selbst durch kochendes alkoholisches Kali nicht verändert werden, habe ich gelegentlich[1] mitgetheilt. Phtalanil:



dagegen und Oxyphtalanil:



lassen sich glatt verseifen.

[1] Monatshefte für Chemie, XX, 364.

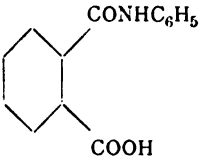
Digitized by Google

7. Phtalanil:

0·405 *g* verbrauchten mit $^1/_{10}$n. $Ba(OH)_2$ titriert, 18·9 *cm*³.

Berechnet..... 18·2 *cm*³.

Die Titration der siedenden Lösung verlief recht glatt und rasch, aber immerhin weitaus langsamer als diejenige von zur Gegenprobe untersuchter Phtalanilsäure:



welche ergab:

Verbraucht für 0·428 *g*.... 18 *cm*³ $^1/_{10}$n. $Ba(OH)_2$,
berechnet ..... 17·99 » »

8. Paraoxyphtalanil:

0·192 *g* verbrauchten 9·4 *cm*³ $^1/_{10}$n. $Ba(OH)_2$.

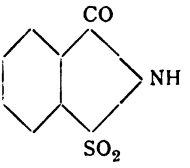
Berechnet..... 8·0 *cm*³.

Das Plus ist auf Rechnung des phenolischen Hydroxyls zu setzen. Auch die Paraoxybenzoesäure zeigt ein etwas vergrößertes Neutralisationsvermögen.

0·566 *g* verbrauchten 43 *cm*³ $Ba(OH)_2$.

Berechnet..... 41 *cm*³.

9. Saccharin (Orthobenzoesäuresulfinid):



Das Saccharin verhält sich insoferne etwas anders als die Carbonsäureimide, als es direct und sofort schon in der Kälte ein Molekül Alkali verbraucht.

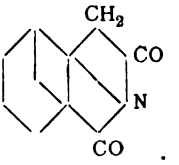
Digitized by Google

0·593 *g* verbrauchten zur Neutralisation 31·8 *cm*³ $^1/_{10}$n. $Ba(OH)_2$.

Berechnet..... 32·2 *cm*³.

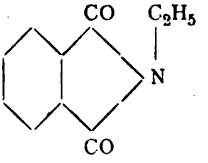
Wahrscheinlich findet hier keine Aufspaltung zum Salze der Amidosäure, sondern Ersatz des Imidwasserstoffes durch das Alkali statt.

Den Übergang von den Säureimiden zu den Amidosäuren bildet eine Substanz, die zuerst von Anderlini[1] erhalten wurde und welcher nach meinen Untersuchungen[2] höchstwahrscheinlich die Constitution:



besitzt.

Hier ist, im Gegensatze z. B. zum Äthylphtalimid:



die dritte Valenz des Stickstoffes an ein Kohlenstoffatom jenes Ringes gebunden, welcher den Ammoniakrest enthält.

Dadurch ist die Spaltbarkeit aufgehoben, und so zeigt denn auch das Dehydrocantharidinimid bei der Titration ein durchaus anderes Verhalten wie die substituierten Dicarbonsäureimide:

0·2404 *g* neutralisierten in der Kälte 2 *cm*³, siedend noch weitere 3·7 *cm*³.

Berechnet für ein Äquivalent..... 13·6 $Ba(OH)_2$.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich kurz in folgende Punkte zusammenfassen:

---

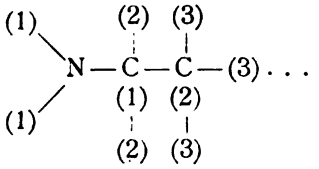
[1] Gaz. chim. ital. 23, I, 126 [1893].

[2] Siehe die folgende Mittheilung.

Digitized by Google

1. Die Größe der Acidität der verschiedenen Gruppen von Aminosäuren, gemessen an der Menge Alkali, welche ein Äquivalent der Säure zu ihrer Neutralisation bedarf, schwankt zwischen 0 und 1; alkalisch reagierende Aminosäuren sind nicht mit Sicherheit bekannt und ist die Existenz derselben aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich.

Das Verhalten der einzelnen Säuren wird ausschließlich durch den elektrochemischen Charakter der dem Aminstickstoffe zunächst befindlichen Gruppen bedingt. Gruppen, welche sich in größerer Entfernung als (2) vom Stickstoffe befinden, üben nur mehr in sehr geringem Maße einen Einfluss auf die Stärke der Aminosäure aus.



Aminosäuren, welche in (1) und (2) ausschließlich positive Gruppen tragen, sind durchwegs neutral oder äußerst schwach sauer (primäre und alkylsubstituierte Aminosäuren der Fettreihe, Piperidin- und Pyrrolidincarbonsäuren, Betaine). Aminosäuren, welche in einer der (1)-Stellungen einen sauren Substituenten tragen, sind unbedingt echte Säuren, welche ein volles Äquivalent Base zu neutralisieren vermögen. In diese Gruppe gehören: Die am Stickstoffe durch einen Säurerest oder Methylen substituierten Aminofettsäuren, die aromatischen Carbonsäuren und die Pyridin-(Chinolin-, Isochinolin-)Derivate. Der Säurecharakter der beiden letzteren Classen wird durch die negative Natur der doppelten Bindungen bedingt. Substitution des einen Aminowasserstoffes in aromatischen Aminosäuren durch Alkyle übt einen kleinen, aber merklichen, die Acidität herabsetzenden Einfluss aus.

Substitution durch einen negativen Rest in einer (2)-Stellung führt entweder zur Bildung einer »vollkommenen« Säure (Substituent: C_6H_5) oder, falls der Substituent nur sehr schwach sauer ist (Substituent: $CONH_2$), zu Substanzen, die nur einen Bruchtheil eines Äquivalentes Alkali zu neutralisieren vermögen (α-Phenylglycin, Asparagine).

Digitized by Google

Die Stabilität der Aminosäureester ist ihrer Acidität reciprok. Man kann darnach unterscheiden: *a)* Aminosäuren ohne ausgesprochenen Säurecharakter; diese sind selbst beständig, bilden aber sehr labile Ester (intermoleculare Säureamidbildung bei den Glycinen); — *b)* Aminosäuren, deren basische Function durch negative Substituenten am Stickstoffe paralysiert ist; diese sind beständig und bilden stabile Ester (Acetursäure); — *c)* Aminosäuren, deren α-Kohlenstoffatom durch negative Gruppen übersättigt ist; diese sind als solche unbeständig, liefern aber stabile Ester (ungesättigte Aminosäuren der acyclischen Reihe). Ihre Analoga bilden die Nitro- und Diazoessigsäure.

2. Säureimide. Alle Säureimide, substituierte und nichtsubstituierte Derivate der Fettreihe, der aromatischen und der Pyridinreihe, lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur durch ein Äquivalent Alkali zu den neutral reagierenden Amidosäuresalzen verseifen und zeigen dabei die Erscheinung der »verzögerten« Titrierbarkeit.

Saccharin bildet insoferne eine Ausnahme, als hier durch die Häufung negativer Reste der Iminwasserstoff den Charakter eines Carboxylwasserstoffes erlangt, so dass die Substanz sich glatt und ohne Ringsprengung titrieren lässt.

Digitized by Google

XVIII. SITZUNG VOM 12. JULI 1900.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 109, Abth. II. a., Heft I bis III (Jänner bis März 1900).

Das w. M. Herr Prof. G. Goldschmiedt übersendet zwei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

I. »Über die *p*-Toluylpicolinsäure und ihre Oxydationsproducte«, von Hugo Ludwig Fulda.

II. »Über einige Derivate der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure«, von Dr. Alfred Kirpal.

Das c. M. Herr Hofrath A. Bauer übersendet eine im Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführte Arbeit: »Zur Kenntnis der Überwallungsharze« (VII. Abhandlung), von Max Bamberger und Emil Vischner.

Herr Dr. Adolf Jolles in Wien übersendet eine vorläufige Mittheilung unter dem Titel: »Über die Oxydation von Eiweißkörpern zu Harnstoff«.

Herr k. u. k. Regimentsarzt Dr. Karl Biehl legt eine im physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Abhandlung vor, betitelt: »Über die intracranielle Durchtrennung des Nervus vestibuli und deren Folgen«.

Das w. M. Herr Hofrath F. Steindachner erstattet im Auftrage Ihrer königlichen Hoheit Frau Prinzessin Therese von Bayern einen vorläufigen Bericht über einige von Ihrer königlichen Hoheit während einer Reise nach Südamerika 1898 gesammelte neue Fischarten.

Digitized by Google

Herr Hofrath Fr. Steindachner überreicht ferner eine Mittheilung von Herrn Rudolf Sturany, betitelt: »Diagnosen neuer Gastropoden aus dem Rothen Meere«, als Vorläufer einer Bearbeitung der gesammten, von S. M. Schiff »Pola« gefundenen Gastropoden. (Fortsetzung.)

Herr Dr. Franz Schaffer überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Geologische Studien im südöstlichen Kleinasien«.

Das w. M. Herr Prof. Fr. Exner legt eine Abhandlung des Herrn Dr. Eduard Haschek vor: »Druck und Temperatur im elektrischen Funken«.

Derselbe legt ferner eine Arbeit des Herrn Dr. Egon R. v. Schweidler vor: »Über das Verhalten flüssiger Dielektrica beim Durchgange eines elektrischen Stromes«.

Das w. M. Herr Prof. Friedr. Brauer legt eine Arbeit über die von Prof. O. Simony auf den Canaren gesammelten Neuropteren im Sinne Linnées vor.

Herr Dr. Leopold Freund überreicht eine Arbeit aus dem pathologisch-anatomischen Universitäts-Institute und dem Institute für Radiographie und Radiotherapie in Wien, betitelt: »Die physiologischen Wirkungen stiller, negativer Polentladungen hochgespannter Inductionsströme und anderer unsichtbarer Strahlungen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Grizai W. S., Curs der Arithmetik mit Beispielen und Lösungen. (Russisch.) Kiew, 1896. 8°.

Digitized by Google

Zur Kenntnis der Überwallungsharze

(VII. Abhandlung)

von

Max Bamberger und **Emil Vischner.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k, technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1909.)

Trockene Destillation des Pinoresinols.

Das aus dem Überwallungsharze der Schwarzföhre oder Fichte gewonnene Pinoresinol[1] wurde in der gleichen Weise wie das Lariciresinol[2] der trockenen Destillattion unterworfen, zu dieser Operation circa 323 *g* in Verwendung genommen und circa 151 *g* Rohdestillat erhalten, das aus einem wässerigen und öligen Antheile bestand, von welchem ersterer durch Abgießen von letzterem getrennt wurde.

Die wässerige Flüssigkeit gab sehr kräftige Aldehydreactionen, ammoniakalische Silberlösung wurde sofort unter Spiegelbildung reduciert und fuchsinschwefelige Säure nach kürzester Zeit intensiv blauviolett gefärbt. Ferner schieden sich bei Zugabe von Kaliumbicarbonat braune ölige Tropfen aus, die einen eigenthümlichen penetranten, an Methylamin erinnernden Geruch besaßen.

Durch Destillation der wässerigen Flüssigkeit im Vacuum wurde eine Substanz erhalten, die einen äußerst stechenden Geruch hatte, und es hinterblieb im Fractionierkolben eine weiße feste Masse, die wahrscheinlich eine polymere Modification des fraglichen Aldehydes sein dürfte. Die Menge des letzteren

---

[1] Monatshefte für Chemie, 15 (1894), 505 und 18 (1897), 481.

[2] Monatshefte für Chemie, 21 (1900).

Digitized by Google

war aber zu gering, um schon jetzt über die Natur desselben näheres mittheilen zu können, und wir werden das Studium dieser Substanz wieder aufnehmen, sobald wir im Besitze einer größeren Menge von Pinoresinol sein werden.

Die bei der trockenen Destillation des Pinoresinols in reichlicher Menge entstehenden Gase besaßen einen an Leuchtgas erinnernden Geruch und enthielten circa 9% Kohlensäure, circa 0·5% durch Kupferchlorür und circa 0·6% durch Bromwasser absorbierbare Bestandtheile.

In einer durch Kohlensäureschnee gekühlten U-Röhre, welche nach der Destillationsvorlage eingeschaltet wurde, hatte sich eine geringe Menge einer hellbraunen Flüssigkeit angesammelt, deren Geruch dem der Gase ähnlich war und die sehr intensive Aldehydreactionen gab; so wurde fuchsinschwefelige Säure sofort blauviolett gefärbt.

Der ölige Antheil des Rohdestillates wurde der gebrochenen Destillation im Vacuum (circa 18 *mm*) unterworfen und hiebei folgende Fractionen erhalten:

Fraction *A*. . .	0— 45°	geringe Mengen einer wässerigen Flüssigkeit
» *B*. . . .	45—135	circa 25 *g*
» *C*. . . .	135—160	18
» *D*. . . .	160—200	24
» *E* . . .	200—300	45
Rückstand im Kolben . . .		20

Es gelang zunächst, aus dem Antheile *B* eine größere Menge von Guajacol abzuscheiden, das den Siedepunkt von 208° besaß und dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt wurde.

Die Analyse der Verbindung ergab nachstehende Resultate:

I. 0·167 *g* Substanz gaben 0·411 *g* Kohlensäure und 0·115 *g* Wasser.

II. 0·462 *g* Substanz gaben 1·1400 *g* Kohlensäure und 0·280 *g* Wasser.

III. 0·4015 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·725 *g* Jodsilber.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_4(OCH_3)OH$
	I.	II.	III.	
C.....	67·13	67·29	—	67·74
H	7·63	6·73	—	6·45
OCH_3	—	—	23·8	25·00

Die Identität dieser Fraction mit Guajacol wurde weiters durch Darstellung des Benzoylproductes desselben erwiesen, welches wir nach der Methode von Einhorn und Hollandt[1] durch Vermischen der Substanz mit Benzoylchlorid und Pyridin erhielten, und das den von Peratoner und Ortoleva[2] für das Benzoylguajacol angegebenen Schmelzpunkt von 55 bis 56° zeigte.

Auch das nach der Vorschrift von Goedike[3] gewonnene Pikrat besaß den Schmelzpunkt von 86°.

Aus der Fraction *B* konnte weiters eine ziemlich beträchtliche Menge von Kreosol isoliert werden, das den Siedepunkt von 218 bis 222° aufwies und dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schön grün gefärbt wurde.

Die Analyse der Flüssigkeit ergab folgende Werte:

I. 0·4057 *g* Substanz gaben 1·0353 *g* Kohlensäure und 0·2664 *g* Wasser.
II. 0·3320 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5285 *g* Jodsilber.
III. 0·4366 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·7200 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)OH$
	I.	II.	III.	
C.....	69·59	—	—	69·57
H	7·29	—	—	7·25
OCH_3	—	20·9	21·76	22·4

[1] Liebigs Annalen, 301 (1898), 103.
[2] Chemisches Centralblatt, 69 (1898 I.), 1054.
[3] Berliner Berichte, 26 (1893), 3044.

Digitized by Google

Zur weiteren Identificierung wurde noch das Pikrat[1] hergestellt, das den verlangten Schmelzpunkt von 96° zeigte.

Durch Kochen der Fraction 218 bis 222° mit Jodwasserstoffsäure gelang es, ein Reactionsproduct zu erhalten, aus dem sich eine in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht lösliche Substanz gewinnen ließ, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wurde, welche Färbung durch Ammoniak- oder Sodalösung in rothviolett übergieng. Ammoniakalische Silberlösung wird sofort in der Kälte reduciert. Diese Reactionen weisen auf die Gegenwart von Homobrenzcatechin $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ hin.

Die Fraction *C*, die nach der Destillation fast geruchlos war, besaß nach kurzem Stehen an der Luft einen intensiven Geruch[2] nach Eugenol oder Isoeugenol und bei weiterer Fractionierung derselben wurde eine stark lichtbrechende, in Kalilauge lösliche, Flüssigkeit gewonnen, die den Siedepunkt von circa 262° besaß und die ammoniakalische Silberlösung sofort unter Spiegelbildung reducierte. Eisenchlorid gibt mit der alkoholischen Lösung der Substanz eine olivengrüne Färbung, die durch Ammoniakzusatz in violett umgewandelt wird, welche Reaction auf die Anwesenheit von Isoeugenol[3] schließen lässt. (Eugenol gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die durch Ammoniak roth wird.[4])

Der Geruch des Isoeugenols ist nach Tiemann[5] milder als der des Eugenols, was wir auch bei unserem Producte beobachten konnten. Besonders stark war derselbe bei Fractionen, die durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben wurden.

Leider verminderte sich durch das oftmalige Fractionieren unsere Quantität Eugenol derart, dass diese Menge zu gering war, um noch eine Verbrennung ausführen zu können.

[1] Berliner Berichte, 26 (1893), 3045.

[2] Woy, Archiv der Pharmacie, 228 (1890), 43, beobachtete auch, dass das im Vacuum destillierte Eugenol anfangs nur einen sehr schwachen Nelkengeruch besitzt, der bei längerer Berührung desselben mit Luft viel stärker wird.

[3] Pinoresinol in alkoholischer Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive blaugrüne Färbung.

[4] Woy, Archiv der Pharmacie, 228 (1890), 43.

[5] Berliner Berichte, 24 (1891), 2872.

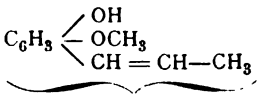
Digitized by Google

Die Bestimmung des Methoxylgehaltes ergab nachstehende Werte:

I. 1·0185 *g* Substanz gaben nach Zeisel 1·5248 *g* Jodsilber.
II. 0·4515 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·6815 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	
OCH_3	19·4	19·6	18·8



Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass in der Fraction *C* entweder Eugenol oder Isoeugenol[1] enthalten ist. Die mitgetheilten Reactionen weisen auf letzteres, allein da uns kein Material mehr zur Verfügung steht, um die charakteristischen Benzoylderivate dieser Körper darzustellen, wollen wir diese Verhältnisse als noch nicht völlig geklärt hinstellen.

Die Fractionen *D* und *E* wurden einer weiteren Destillation im Vacuum unterworfen und drei Antheile isoliert, welche bei gewöhnlichem Drucke nachstehende Siedepunkte hatten (I. 270 bis 285°; II. 285 bis 310°; III. 310 bis 340°). Die beiden erstgenannten Producte sind gelbe ölige Flüssigkeiten, von ziemlich zäher Consistenz, welche sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid schön grün färben; die dritte Fraction ist dunkelgelb, wird durch Eisenchlorid nicht mehr verändert und zeigt sich gegen Luftzutritt sehr empfindlich, wobei sie sich immer dunkler färbt.

Sämmtliche Fractionen werden sehr leicht von Alkohol, Äther, Benzol gelöst; durch Kalilauge lassen sich aus der ätherischen Lösung die Phenole fast vollständig ausschütteln, wobei sich erstere tiefbraun färbt. Ammoniakalische Silberlösung wird sofort unter Spiegelbildung reduciert.

---

[1] Es mag vielleicht hier angezeigt sein, auf Folgendes hinzuweisen. Wenn man versucht, mit Acetylchlorid aus Pinoresinol ein Acetylderivat herzustellen, so erhält man ein Product, das sich bis jetzt nicht krystallisiert erhalten ließ, während es sehr leicht gelingt, mit Essigsäureanhydrid ein gut krystallisierendes Acetylproduct zu gewinnen. Vielleicht wirkt die im ersteren Falle frei werdende Salzsäure polymerisierend auf den Isoeugenolcomplex im Pinoresinol (Tiemann, Berliner Berichte, 24 [1891], 2873.

Digitized by Google

Die Analyse der Fraction II ergab nachstehende Werte:

I. 0·342 *g* Substanz gaben 0·8255 *g* Kohlensäure und 0·2095 *g* Wasser.
II. 0·334 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4125 *g* Jodsilber.
III. 0·3170 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3905 *g* Jodsilber.

Die Analyse der Fraction III (310 bis 340°) lieferte folgende Zahlen:

I. 0·5047 *g* Substanz gaben 1·2452 *g* Kohlensäure und 0·3018 *g* Wasser.
II. 0·5670 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·700 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden Fraction (285 bis 310)			Gefunden, Fraction (310 bis 340)	
	I.	II.	III.	I.	II.
C.....	65·83	—	—	67·28	—
H.....	6·81	—	—	6·64	—
OCH_3	—	16·29	16·25	—	16·29

Beide Fractionen zeigen nach diesen Zahlen untereinander eine ziemliche Übereinstimmung in ihrer Zusammensetzung; auch die Formel des Pinoresinols $C_{19}H_{20}O_6$ erfordert ähnliche Werte, und wir glaubten daher, in denselben polymere Modificationen des Pinoresinols zu haben, welche Annahme sich auf die Gegenwart eines Isoeugenolcomplexes im Pinoresinol stützte. Das Anethol z. B., das dem Isocugenol analog zusammengesetzt ist, liefert mehrere polymere Substanzen, von denen das Isanethol sehr dem bei 310 bis 340° siedenden Körper ähnlich ist.

Wir beobachteten auch, dass bei der Destillation der hochsiedenden Körper manchmal eine Wasserabspaltung auftrat; es war daher auch die Möglichkeit der Anwesenheit von Eugenolanhydrid $C_{20}H_{22}O_3$ vorhanden.

Zur Aufhellung dieser Verhältnisse wurde versucht, das Moleculargewicht der zwei Fractionen nach der Beckmann-

Digitized by Google

schen Siedemethode zu bestimmen und hiebei nachstehende Resultate erhalten:

Moleculargewicht.

	Fraction 285 bis 310° mit Benzol als Lösungsmittel	Fraction 310 bis 340° mit Eisessig als Lösungsmittel	Fraction 310 bis 340° mit Benzol als Lösungsmittel
M. G...	187	181	214
	191	195	215

Wenn auch die genannten Bestimmungen nicht mit völlig reinen Substanzen angestellt wurden, so lassen sie doch den Schluss zu, dass diese hoch siedenden Fractionen nicht polymere Verbindungen darstellen.

Vielleicht liegen in diesen Antheilen Methyläther des Propylpyrogallols vor; es würden die früher genannten Zahlen gut auf die Formel $C_6H_2(C_3H_7)\begin{cases}OCH_3\\OH\\OH\end{cases}$ stimmen (C 65·93; H 7·6; OCH_3 17·0; Moleculargewicht 182).

Es wurde versucht, durch Erhitzen der Fraction (285 bis 310°) mit Jodwasserstoff zu einem Propylpyrogallol zu kommen und hiebei ein Körper gewonnen, der sich leicht in Wasser löst und mit Eisenvitriol eine bläuliche Färbung gibt.

Wir wollen die Constitution dieser hoch siedenden Fractionen als noch durchaus nicht geklärt hinstellen und werden uns weiters mit dem Studium dieser Substanzen befassen, sowie wir wieder über eine beträchtliche Menge von Pinoresinol verfügen.[1]

---

[1] Herr Dr. C. Pomeranz machte mich, nachdem bei der Destillation des Pinoresinols eugenolähnliche Substanzen entstehen, auf das Olivil aufmerksam, das nach Sobrero (Liebigs Annalen, 54 [1845], 67) ebenfalls bei der pyrogenen Spaltung genannte Körper liefert.

Das Olivil, $C_{14}H_{18}O_5$, wird aus einem harzartigen Safte, der dem Olivenbaume entquillt und im Handel unter dem Namen »Gummi des Olivenbaumes« vorkommt, dargestellt und zeigt in manchen Eigenschaften Ähnlichkeit mit Pinoresinol.

Herr Hofrath Dr. A. Vogl hatte die große Güte, mir circa 60 *g* dieser seltenen Drogue zur Verfügung zu stellen, leider gelang es mir aber bis jetzt

Digitized by Google

Herrn F. Böck, der uns bei dieser Arbeit unterstützte, sagen wir den besten Dank.

nicht, daraus das Olivil zu gewinnen; ich erhielt wohl amorphe Producte, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wurde. Das Gummi löst sich leicht in verdünnter Kalilauge, und wird aus dieser Lösung durch festes Kalihydrat ein nicht krystallinisches Kalisalz abgeschieden, das in Alkohol sehr schwer löslich ist.

Der Methoxylgehalt OCH_3 beträgt für das Rohgummi 16·00; sobald wir im Besitze einer größeren Quantität desselben sind, werden wir diese Versuche fortsetzen.

Digitized by Google

Über einige Derivate der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure

von

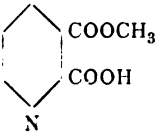
Dr. **Alfred Kirpal.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1900.)

In meiner Abhandlung »Über die Ester der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure«[1] habe ich einen sauren Ester der Chinolinsäure beschrieben, den ich durch verschiedenartige Esterificierungsmethoden, in besonders glatter Weise, durch Einwirkung von Methylalkohol auf Chinolinsäureanhydrid, erhalten habe.

Es wurde damals constatiert, dass dieser Ester beim Erhitzen über 140° Kohlensäure abspaltet und in Nicotinsäuremethylester übergeht, weshalb er als Chinolinsäure-β-Methylester



angesprochen wurde.

Auf Grund von Untersuchungen, die ich in der letzten Zeit vorgenommen habe, sehe ich mich genöthigt, von dieser Ansicht über die Constitution der von mir dargestellten Chinolinestersäure Abstand zu nehmen.

Philips[2] hat durch Einwirkung von Ammoniak auf Chinolinsäureanhydrid eine Chinolinaminsäure erhalten, in

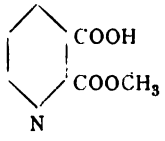
[1] Monatshefte für Chemie, 20, 766.

[2] Annalen, 288, 253.

Digitized by Google

welcher das in α-Stellung befindliche Carboxyl amidiert ist, wie er durch den Abbau bis zu α-Oxypyridin bewiesen hat. Da diese Aminsäure, ebenso wie die von Goldschmiedt und Strache[1] dargestellte Cinchomeronaminsäure außerordentlich leicht verseifbar ist und mit Wasser in saures chinolinsaures Ammonium übergeht, hatte ich die Hoffnung, durch Behandlung der Chinolinaminsäure mit Methylalkohol, die Amidogruppe durch Methoxyl ersetzen zu können und so den gesuchten isomeren, sauren Ester der Chinolinsäure zu erhalten. Thatsächlich wurde die Philips'sche Chinolinaminsäure, bei mehrstündigem Erhitzen mit Methylalkohol im Einschmelzrohre auf 100°, vollkommen in sauren Methylester umgewandelt; der entstandene Ester war jedoch identisch mit dem von mir schon dargestellten, den ich als Chinolinsäure-β-Methylester bezeichnet hatte.

Ich versuchte nun, die umgekehrte Reaction anzuwenden, indem ich wässeriges Ammoniak auf den Ester einwirken ließ; hiebei erhielt ich Chinolinaminsäure, welche genau den von Philips angegebenen Schmelzpunkt von 168·5° hatte, und welche ich durch Abbau in α-Oxypyridin übergeführt habe. Da nun bei der Überführung der Aminsäure in den Ester und umgekehrt des Esters in die Aminsäure ein Ortswechsel der verschiedenen Gruppen als höchst unwahrscheinlich erscheint und auch bei dem Hofmann'schen Abbau eine Umlagerung kaum denkbar ist, muss Methoxyl, wie Amidogruppe in α-Stellung sich befinden, und dem von mir beschriebenen Ester muss die Formel eines Chinolinsäure-α-Methylesters zukommen:



Die Umwandlung von Chinolinsäure-α-Methylester, beim Erhitzen, in Nicotinsäuremethylester, die bei nöthiger Vorsicht außerordentlich glatt verläuft, erfordert demnach die Annahme einer Wanderung des Methyls. Im Anschlusse daran habe ich das Verhalten von neutralem Chinolinsäuremethylester beim

[1] Monatshefte für Chemie, 11, 138.

Digitized by Google

Erhitzen untersucht und gefunden, dass der Ester hiebei theils in Pyridin zerfällt, theils unverändert destilliert; wird er jedoch mit Nicotinsäure innig gemischt und dann erhitzt, so ist neben Pyridin das Entstehen von Nicotinsäureester nachzuweisen. Eine Mischung von Picolinsäuremethylester und Nicotinsäure ließ jedoch beim Erhitzen das Entstehen von Nicotinsäureester nicht erkennen. Nach dem Gesagten könnte die Möglichkeit einer intermediären Bildung des Neutralesters bei der Umwandlung des Chinolinsäure-α-Methylesters in Nicotinsäureester abgeleitet werden, doch will ich hinzufügen, dass es mir nicht gelungen ist, ein solches Zwischenproduct nachzuweisen.

Schon vor längerer Zeit hat Wegscheider[1] eine ähnliche Wanderung bei der α-Hemipinmethylestersäure beobachtet, und jüngst haben Wegscheider und Lipschitz[2] bei dem Studium der Ester der 3-Nitrophtalsäure mit meinen Beobachtungen analoge Umlagerungserscheinungen wahrnehmen können.

Chinolinsäuremonomethylester aus Chinolin-α-Aminsäure.

1 *g* Chinolinaminsäure, dargestellt nach Philips, wurde mit einem großen Überschusse von absolutem Methylalkohol übergossen und im Einschmelzrohre 3 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich im Rohre kein Druck; am Boden des Rohres hatte sich eine weiße Krystallmasse ausgeschieden, welche den Schmelzpunkt von 195° zeigte; es ist dies der Schmelzpunkt des Ammoniaksalzes des Chinolinsäuremethylesters. Der Alkohol hinterließ nach dem Abdampfen einen mit dem ausgeschiedenen gleichen Körper; die Masse wurde in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, beim Reiben mit einem Glasstabe schied sich sofort eine dichte Krystallmasse aus, welche identisch war mit dem von mir aus Chinolinsäureanhydrid und Methylalkohol dargestellten Ester. Die leichte und nahezu quantitative Umwandlung der Chinolinaminsäure in den sauren Ester beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 100° ist sehr bemerkenswert, da ähnliche Reactionen nur bei viel höherer Temperatur und auch dann nur bis zu

[1] Monatshefte 16, 96.

[2] Anzeiger der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Jahrgang 1900, Nr. XVI.

Digitized by Google

einem bestimmten Grenzwerte beobachtet wurden; sie steht offenbar mit der leichten Verseifbarkeit der Aminsäuren durch Wasser in Zusammenhang. Die leichte Beweglichkeit der Amidogruppe dürfte durch die benachbarte freie Carboxylgruppe bedingt sein.

Hiermit in Übereinstimmung habe ich gefunden, dass Cinchomeronaminsäure, wie dies im folgenden ersichtlich sein wird, ebenfalls glatt in die zugehörige Estersäure umgewandelt werden kann, während Picolinsäureamid oder Nicotinsäureamid viele Stunden mit Methylalkohol im Rohre auf 100° erhitzt wurden, ohne hierbei eine Veränderung zu erfahren. Letztere beide Amide sind auch gegen Wasser sehr beständig und können damit gekocht werden, ohne zu verseifen.

Dass freie Säuren unter Umständen die Reaction bei der Einwirkung von Alkoholen auf Amide beschleunigen können, hat Bonz[1] in seiner Arbeit »Über die Bildung von Amid aus Ester und Ammoniak und die Umkehrung dieser Reaction« gezeigt. So konnte er beobachten, dass bei der Umsetzung von Butyramid mit Alkoholen freie Buttersäure die Reaction beschleunigt.

Chinolinaminsäure aus Chinolinsäuremonomethylester.

10 *g* Ester, dargestellt aus Chinolinsäureanhydrid und Methylalkohol, wurden mit der sechsfachen Menge concentrierten wässerigen Ammoniaks übergossen. Hiebei schied sich das Ammoniaksalz des Esters ab; es musste durch gelindes Erwärmen und tüchtiges Schütteln in Lösung gebracht werden, um die Einwirkung zu beschleunigen. Nach 24 Stunden wurde die klare Lösung in flache Schalen gegossen und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches bei Zimmertemperatur stehen gelassen; beim Einleiten von gasförmiger schwefliger Säure fiel nun Chinolinaminsäure in weißen Prismen aus; sie hatte genau den von Philips für Chinolin-α-Aminsäure angegebenen Schmelzpunkt von 168·5°.

Diese Chinolinaminsäure wurde nun genau nach der Vorschrift von Philips der Hofmann'schen Reaction unterworfen

[1] Zeitschrift für physik. Chemie, II, 865.

Digitized by Google

und hiebei ein Körper erhalten, der nach seinen Eigenschaften vollkommen mit der von Philips beschriebenen α-Aminonicotinsäure übereinstimmte.

Durch Diazotierung und nachherige trockene Destillation wurde schließlich α-Oxypyridin vom Schmelzpunkte 106° erhalten. Es kann demnach über die Identität der Chinolinaminsäure, dargestellt einerseits aus Chinolinsäureanhydrid und Ammoniak, anderseits aus Chinolinsäureester und Ammoniak, keinerlei Zweifel existieren.

Der von mir früher als β-Ester bezeichnete Körper muss daher als Chinolinsäure-α-Methylester bezeichnet werden.

Versuch zur Darstellung von α, β-Diaminopyridin.

Blumenfeld[1] hatte versucht, aus Cinchomeronsäurediamid ein Diaminopyridin zu erhalten; da er jedoch trotz der mannigfachsten Variationen dieses Ziel nicht erreichen konnte, habe ich mich veranlasst gesehen, bei der Chinolinsäure einen anderen Weg einzuschlagen.

Ich gieng aus von Chinolin-α-Aminsäure und wollte nun durch doppelten Hofmann'schen Abbau eine Carboxylgruppe nach der anderen durch die Aminogruppe ersetzen. Leider geht bei dem langen Wege, der hier zu machen ist, so viel Material verloren, dass mir zu der Endreaction nur sehr wenig Substanz zur Verfügung stand. Ausgehend von 100 *g* Chinolinsäure, hatte ich unter Bildung von Chinolinsäuranhydrid, Chinolinaminsäure, α-Aminonicotinsäure und α-Aminonicotinsäureester schließlich bloß 3 *g* Aminonicotinsäureamid erhalten, was einer durchschnittlichen Ausbeute von 50% bei jeder einzelnen Operation entspricht.

Der Versuch, den ich mit diesen 3 *g* Aminonicotinsäureamid auf gut Glück machen konnte, ließ mich das erwartete Diaminopyridin leider nicht erhalten.

Der α-Aminonicotinsäureester und das Amid desselben sind zwei sehr schön krystallisierende Körper, von denen der erstere in besonders guter Ausbeute erhältlich ist.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 16, 693.

Digitized by Google

α-Aminonicotinsäuremethylester.

α-Aminonicotinsäure (10 *g*) wurden mit 60 *cm*³ absolutem Methylalkohol übergossen, zum Sieden erhitzt und Salzsäuregas eingeleitet. Sobald die Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt ist, kann die Reaction als beendet betrachtet werden. Hierauf wird der Alkohol abdestilliert und nach dem Erkalten die überschüssige Säure mit Natronlauge neutralisiert, hiebei scheidet sich der Ester in dichten, feinen Nädelchen ab.

Der ätherische Extract dieser Masse hinterlässt nach dem Abdestillieren einen öligen Rückstand, der bald zu feinen asbestartigen Krystallnadeln erstarrt. Ausbeute 80%. Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und wurde, aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert, in langen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 85° erhalten.

Die Methoxylbestimmung gab folgende Werte:

0·2056 *g* Substanz gaben 0·3176 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5N_2O.OCH_3$
$O—CH_3$ ..	20·37	20·39

α-Aminonicotinsäureamid.

Der Ester der Aminonicotinsäure ist in wässerigem Ammoniak schwer löslich und bleibt ein Theil desselben auch nach tagelangem Stehen mit Ammoniak unverändert; auf folgende Weise wurde jedoch eine vollständige Umsetzung erreicht: 6 *g* α-Aminonicotinsäureester wurden in wenig Methylalkohol gelöst, mit etwa 50 *cm*³ wässerigem, bei 0° gesättigten Ammoniak versetzt und in der Druckflasche verschlossen, hiebei schied sich eine reichliche Menge des unveränderten Esters ab, doch gieng nach einiger Zeit unter öfterem Schütteln alles in Lösung. Nach zwei Tagen wurde die Flasche geöffnet und es zeigte sich, dass, als der Druck aufgehoben war, sogleich kurze, farblose, prismatische Krystalle ausfielen, deren Menge sich beim Stehen der Flüssigkeit in einer Schale noch vermehrte.

Der Körper zeigte den constanten Schmelzpunkt von 195° und wurde daher direct zur Analyse verwendet.

Digitized by Google

Eine Stickstoffbestimmung ergab, dass hier α-Aminonicotinsäureamid vorlag.

0·1082 *g* Substanz gaben 30·7 *cm*³ N bei 22° Temperatur und 741 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_7N_3O$
N	31·31	30·65

Das α-Aminonicotinsäureamid krystallisiert aus Wasser in centimeterlangen, breiten Nadeln und kann damit lange Zeit gekocht werden, ohne eine Veränderung zu erfahren, auch bei anhaltendem Erhitzen mit Methylalkohol unter Druck auf 100° blieb es völlig unverändert.

Cinchomeronaminsäure aus Cinchomeronsäuremonomethylester.

Cinchomeronsäureester ist in concentriertem wässerigen Ammoniak leicht löslich und geht damit nach 24-stündigem Stehen völlig in das Ammoniaksalz der Cinchomeronaminsäure über. Auch hier wurde die freie Aminsäure nach völligem Verschwinden des Ammoniakgeruches durch Einleiten von Schwefligsäuregas gefällt. Durch Auflösen in verdünntem Ammoniak und abermaliges Fällen durch schweflige Säure wurde die Cinchomeronaminsäure in Gestalt weißer prismatischer Tafeln erhalten. Sie schmilzt bei 170°; hiebei tritt Gasentwickelung ein, die Masse erstarrt wieder und schmilzt dann abermals bei 225°; es ist dies der Schmelzpunkt des Cinchomeronsäureimides.

Die lufttrockene Substanz verliert bei 100° zwei Molecüle Krystallwasser.

0·4511 *g* Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0803 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6N_2O_3+H_2O$
H_2O	17·80	17·82

0·152 *g* trockene Substanz gaben 22·3 *cm*³ Stickstoff bei 15° Temperatur und 743 *mm* Barometerstand.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6N_2O_3$
N	16·70	16·86

Zum Vergleiche mit der auf diesem Wege erhaltenen Cinchomeronaminsäure stellte ich auch die Aminsäure nach Goldschmiedt und Strache[1] aus Anhydrid mit Ammoniak dar und fand, dass beide Körper identisch sind, es muss daher der von Goldschmiedt und Strache dargestellten Cinchomeronsäure dieselbe Structur zukommen wie dem von mir seinerzeit als γ-Ester bezeichneten Cinchomeronsäuremethylester. Einen stricten Beweis für die γ-Stellung der Estergruppe hoffe ich in Kürze durch den Hofmann'schen Abbau erbringen zu können, diesbezügliche Versuche sind im Gange.

Cinchomeronsäuremethylester aus Cinchomeronaminsäure.

1 *g* Aminsäure wurde mit einem Überschusse von Methylalkohol im Einschmelzrohre drei Stunden auf 100° erhitzt; nach dem Erkalten war im Rohre keinerlei Rückstand zu bemerken; die klare Lösung wurde eingedampft, sie hinterließ einen syrupösen Rückstand, der in wenig Wasser gelöst, beim Reiben mit einem Glasstabe sofort zu einem Krystallbrei von dem bekannten Ester erstarrt.

Die Umwandlung von Aminsäure in Ester erfolgt also auch hier außerordentlich glatt. Es ist bemerkenswert, dass hier das Entstehen des Ammoniaksalzes des Esters, sowie bei Chinolinaminsäure, nicht beobachtet werden konnte.

Ternajgo[2] konnte durch Destillation des Silbersalzes von Cinchomeronsäureester, γ-Pyridincarbonsäure erhalten; dies würde für die von mir ausgesprochene Annahme eines γ-Esters sprechen, wenn nicht die Erfahrungen, die ich bei dem Chinolinsäureester gemacht und die citierten Beobachtungen Wegscheiders lehren würden, dass bei solchen Reactionen Umlagerungen der Methylgruppe nicht ausgeschlossen sind.

[1] Monatshefte für Chemie, 11, 138.

[2] Anzeiger der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Jahrgang 1900, Nr. XI.

Digitized by Google

Über stickstoffhaltige Derivate des Cantharidins

(III. Mittheilung über das Cantharidin)

von

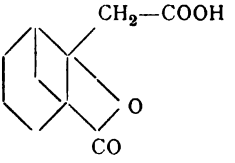
Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

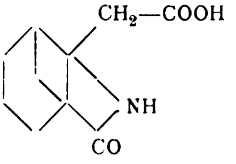
(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1900.)

In einer Studie über die Einwirkung von Ammoniak auf die Lactone[1] habe ich die Bedingungen präcisiert, unter welchen aus der Wechselwirkung von NH_3 und Oxysäureanhydrid Bildung von Imid zu erwarten ist, während auch anderseits das Ausbleiben jeder Reaction, beziehungsweise das Entstehen eines unbeständigen Oxysäureamides aus der Constitution des betreffenden Lactons sich voraussagen ließ. Die für das Cantharidin ausführlich begründete[2] Constitutionsformel:



lässt hier die leichte Bildung eines beständigen Imides.



voraussehen.

[1] Monatshefte für Chemie, 20, 717 (1899).

[2] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 18, 396 und 19, 708.

Digitized by Google

Die Untersuchung hat denn auch das erwartete Resultat ergeben.

Einwirkung von Ammoniak auf Cantharidin.

Wird Cantharidin mit 10 Theilen gesättigter alkoholischer NH_3-Lösung durch 7 bis 8 Stunden im Rohre erhitzt, so erhält man nach Anderlini[1] einen Körper $C_{10}H_{13}O_3N$, der bei 200 bis 201° schmilzt und wegen seiner Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren, sowie seines Verhaltens gegen Jodalkyl als Dicarbonsäureimid angesprochen wurde.[2] Derselbe Körper entsteht nun, wie ich gefunden habe,[3] schon beim längeren Stehen einer wässerigen Lösung von Cantharidin in viel Ammoniak, in kürzester Zeit und mit quantitativer Ausbeute beim Kochen einer solchen Lösung.

Cantharidin wird, fein gepulvert, mit Alkohol befeuchtet und hierauf durch viertelstündiges Kochen mit starkem wässerigen Ammoniak in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten erfüllt sich die Flüssigkeit mit langen, platten, gewöhnlich federförmig angeordneten, mattweißen Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt 197° auch durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, Alkohol oder Benzol nicht verändert wird.

I. 0·2712 *g* der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° nichts an Gewicht und lieferten bei der Verbrennung 0·6092 *g* CO_2 und 0·160 *g* H_2O.

II. 0·316 *g* gaben 19·6 cm^3 feuchten N bei 22° C. und 749 *mm* B.

III. 0·2887 *g* verbrauchten nach Kjehldahl 14·3 cm^3 $^1/_{10}$ HCl.

IV. 0·1605 *g* gaben 10·2 cm^3 feuchten N bei 20° C. und 738 *mm* B.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_3$
	I	II	III	IV	
C	61·2	—	—	—	61·5
H	6·55	—	—	—	6·66
N	—	6·92	6·94	7·06	7·18

[1] Gaz. chim. ital., 21, I, 457 (1891). — Ber., 23, 486.

[2] Ber., 24, 1994.

[3] Monatshefte für Chemie, 18, 408.

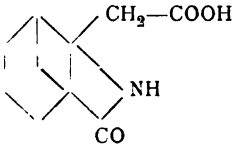
Digitized by Google

Die Substanz erwies sich in allen Punkten als identisch mit einer zum Vergleiche nach Anderlini dargestellten Probe, und blieb auch namentlich der Schmelzpunkt der beiden Präparate nach Mischung gleicher Mengen constant.

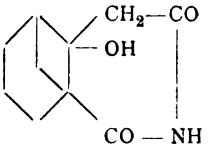
Der Körper $C_{10}H_{13}NO_3$ lässt sich unzersetzt destillieren; Analyse IV ist mit einer solchen destillierten Probe gemacht. Leicht löslich in Alkalien und Säuren; besonders schöne Krystalle sind aus concentrierter Salzsäure erhältlich.

Constitutionsbestimmung.

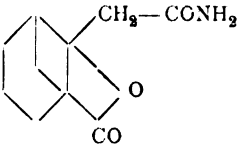
Die empirische Formel des »Imides« würde den drei möglichen Typen:



I



II



III

Genüge thun, vorausgesetzt, dass das Moleculargewicht der Substanz thatsächlich 195 beträgt, was, wie folgende Bestimmungen zeigen, wirklich zutrifft.

Moleculargewichtsbestimmung nach Landsberger.

Gewicht der Substanz	Gewicht des Alkohols	Constante	Siedepunktserhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht
0·2972	17·3	11·5	0·095	207	195

Moleculargewichtsbestimmung nach Beckmann (Siedepunktmethode).

Nr.	Gewicht der Substanz	Benzol	Siedepunkterhöhung	Moleculargewicht	
				gefunden	berechnet
1	0·0601	12·28	0·07	186	
2	1293	12·28	0·115	220	195
3	1692	16·78	0·15	179	

Von den obigen Formeln ist die dritte auszuschließen, wie sich im folgenden ergeben wird.

Digitized by Google

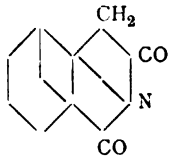
Wenn nun auch Formel I von vorneherein für mich die wahrscheinlichere sein musste, so sprach dennoch eine Beobachtung mehr zu Gunsten der zweiten Formel.

Anderlini hat nämlich[1] durch Einwirkenlassen von $POCl_3$ auf Cantharidinimid ein um ein Molekül H_2O ärmeres Product erhalten, das im übrigen nicht näher studiert wurde.

Die von Anderlini angegebene, etwas umständliche Darstellungsweise dieser Substanz lässt sich zweckmäßig folgendermaßen modificieren.

2 *g* Cantharidinimid werden in 10 *g* $POCl_3$ durch Kochen am Rückflusskühler gelöst und die braungelbe Flüssigkeit noch eine Stunde lang in gelindem Sieden erhalten. Die heiße Flüssigkeit gießt man unter dem Abzuge in ein Krystallisierschälchen und lässt das Phosphoroxychlorid bei mäßiger Wärme größtentheils abdunsten. Dabei scheidet sich die Hauptmenge des gesuchten Körpers in schwach rosa gefärbten Krystallen ab. Man saugt ab und krystallisiert einmal aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle. Die eingedampfte Mutterlauge wird mit Wasser wiederholt ausgekocht und, nach dem Abfiltrieren eines schwarzen klebrigen Harzes, mit Chloroform ausgeschüttelt, welches nach dem Abdunsten den Rest an Cantharidinimidanhydrid hinterlässt, der leicht auf den richtigen Schmelzpunkt 137° gebracht werden kann.

Dieser Körper, dem, unter Zugrundelegung der Formel I für das Imid, glatten Reactionsverlauf vorausgesetzt,[2] wohl nur die Formel



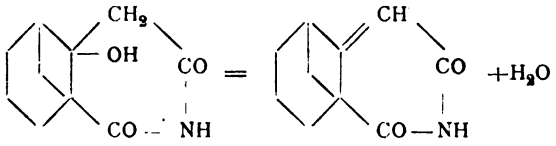
zukommen kann, erwies sich als äußerst leicht durch alkalische Permanganatlösung angreifbar. Im Gegensatze dazu ist das Cantharidinimid gegen das Baeyer'sche Reagens vollkommen indifferent.

[1] Gaz. chim., ital., 23, I, 126 (1893).

[2] Es könnte sonst diese Substanz auch ein Derivat der Cantharsäure sein.

Digitized by Google

Dieses Verhalten ließe sich mit der Formulierung dieser Reaction:



bequem in Einklang bringen.[1]

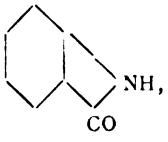
Es galt sonach, unterscheidende Merkmale zwischen einem Säureimide und einer Lactamosäure zu statuieren.

Der einfachste Weg zur Entscheidung dieser Frage, der Hofmann'sche Abbau mittelst alkalischer Bromlösung, der im Falle des Vorliegens eines Säureimides zu einer um einen Kohlenstoff ärmeren Aminosäure hätte führen können, erwies sich nicht als gangbar; wohl aber bewährte sich die in der vorausgehenden Abhandlung beschriebene Unterscheidungsmethode dieser beiden Körperclassen, welche auf dem verschiedenen Verhalten von Säureimiden und Lactamsäuren bei der acidimetrischen Bestimmung beruht.

Verhalten des Cantharidinimides gegen Alkali.

Bei der Titration zeigt das Cantharidinimid das typische Verhalten der gesättigten Aminosäuren von analoger Constitution: bei gewöhnlicher Temperatur eine gewisse Acidität, die beim Erhitzen auf 100° um einen bedeutenden Betrag zunimmt und beim Abkühlen wieder auf den ursprünglichen Wert zurückgeht. Die Acidität ist durch die Nachbarschaft der sauren CO-Gruppe bedingt, doch ist der Einfluss derselben einerseits durch den stark positiven Kern reduciert.[2]

[1] Übrigens zeigt das Anthranil



welches einen ähnlichen Complex enthält, ebenfalls große Unbeständigkeit gegen Oxydationsmittel.

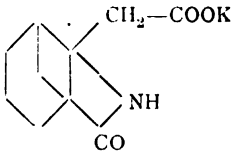
[2] Von Interesse musste der acidimetrische Vergleich des Cantharidinimides

Digitized by Google

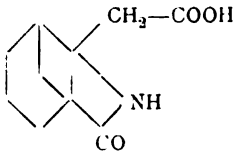
I. 0·215 *g* Imid, siedend mit $^1/_{10}$ $Ba(OH)_2$ titriert, neutralisierten 4·5 *cm*³ der Lauge bis zur schwachen Rothfärbung des zugesetzten Phenolphtaleins. Nach dem Erkalten wurden 10 *cm*³ $^1/_{10}$ HCl zugesetzt und mit 8·3 *cm*³ $^1/_{10}$ $Ba(OH)_2$ zurücktitriert, entsprechend einer Acidität von 0·25 Carboxyl bei 20° C., respective 0·41 Carboxyl bei 100° C.

II. 0·400 *g*, bei 20° C. mit $^1/_{10}$ KOH titriert, neutralisierten 5·2 *cm*³ Lauge. (Schwache Röthung.) Nun wurde zum Sieden erhitzt, worauf noch 4·4 *cm*³ zur Neutralisation erforderlich waren. Verbrauch an Kali bei 20° 25·3%, bei 100° 46·8%.

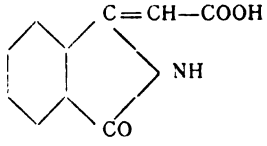
Während sonach durch einen geringen Alkaliüberschuss keine durchgreifende Aufspaltung des Cantharidinimides erreichbar ist, lässt sich, wenn man viel und concentriertes Ätzkali anwendet, ein Kalisalz darstellen, dem seiner Bildungsweise entsprechend die Formel



zuzutheilen ist.



mit der Phtalimidylessigsäure



sein. Wie zu erwarten, zeigte letztere Substanz infolge der in 1—2 zum Stickstoff befindlichen Doppelbindung und des negativen Charakters des Phenylrestes das Verhalten einer wahren Säure.

0·394 *g* verbrauchten zur Neutralisation 21·1 *cm*³ $^1/_{10}$ KOH.
Berechnet ..... 20·9 *cm*³ $^1/_{10}$ KOH.

Digitized by Google

Cantharidinimid wird mit dem 30-fachen Gewichte an KOH und 30 Theilen Wasser eine Viertelstunde gekocht. Nach dem Erkalten des vor Kohlensäurezutritt geschützten Kolbeninhaltes erfüllt sich die Flüssigkeit mit großen glänzenden Blättchen des in kalter Lauge schwer löslichen Salzes, das abfiltriert und durch Waschen mit kaltem Alkohol thunlichst von anhaftendem KOH befreit wurde.

Das Kalisalz bildet stark glänzende Blätter, die Krystallwasser enthalten, welches bei 100° vollständig entweicht. Dabei verwandelt sich das Salz in ein kreidiges glanzloses Pulver. Es verkohlt bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Dabei destilliert ein empyreumatisch riechendes Öl ab, das nach längerer Zeit größtentheils krystallinisch erstarrt.

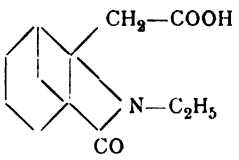
Das Cantharidinimidkalium, oder besser ausgedrückt lactamocantharidinsaure Kalium ist in Alkohol in der Wärme ziemlich leicht, aber nicht unzersetzt löslich. In Wasser ist es äußerst leicht löslich, ohne aber eigentlich hygroskopisch zu sein. Säuren, selbst verdünnte Essigsäure, regenerieren auch in der Kälte sofort Cantharidinlactam.

Die wässerige Lösung gibt mit Kupfersalzen keinen Niederschlag. Das Silbersalz ist gelatinös und nicht sehr lichtbeständig.

Das Verhalten des lactamcantharidinsauren Kalis gegen Jodalkyl bietet einen weiteren Beweis für das Vorliegen einer Lactamsäure.

Wird ein Molecül des getrockneten Salzes mit einem Molecüle JC_2H_5 und zehn Theilen Chloroform eine Stunde im Druckfläschchen auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht in fast quantitativer Ausbeute ein ausschließlich am Stickstoffe alkyliertes Product. Man braucht nur die Chloroformlösung vom ausgeschiedenen Jodkalium abzufiltrieren, durch ein paar Blasen SO_2 zu entfärben und in flacher Schale das Lösungsmittel langsam verdunsten zu lassen, um sofort den neuen Körper in schönen Krystallen zu erzielen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den constanten Schmelzpunkt 105° besitzen und sich in allen Stücken als mit dem von Anderlini beschriebenen Cantharidinäthyllactam, dem die Constitutionsformel

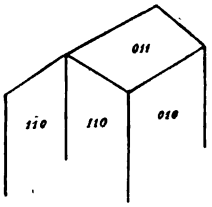
Digitized by Google



zuzutheilen ist, identisch erwiesen.

Ein krystallographischer Vergleich, den Herr Prof. Pelikan in seinem Institute durch Herrn Gareis durchführen ließ, lieferte nachstehendes Resultat:

	Cantharidinäthyllactam aus dem Kaliumsalz (Gareis)	Cantharidinäthylimid aus Äthylamin und Cantharidin (Negri)[1]
110 : 1$\bar{1}\bar{0}$	55°96'50" (Mittel)	55°15'39" (Mittel)
110 : 110	62°19'30"	62°20'57"
011 : 010	51°44'50"	51°50'27"



Es herrscht also vollständige Übereinstimmung.

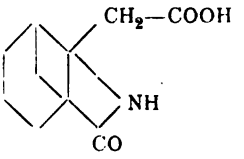
Das Verhalten des Cantharidinäthyllactam gegen Kali muss, durch den stark positiven Charakter der eingetretenen Alkylgruppe bedingt, ein etwas anderes sein, als dasjenige des Cantharidinimids.

Thatsächlich verhält sich eine wässerige Lösung des Äthyllactams vollkommen neutral gegen $^1/_{10}$ $Ba(OH)_2$ und Phenolphtalein, analog wie Sarkosin gegenüber dem Glycocoll merklich basischer ist. In concentrierter Kalilauge löst sich das Äthylimid beim Erwärmen auf, krystallisiert aber beim Concentrieren der Lösung schon in der Hitze wieder unverändert aus.

Dass sich aus dem Salze der Carboxylgruppe ausschließlich der Stickstoffäther bildet, ist ein weiterer Beweis dafür, dass das Cantharidinimid die Formel

[1] Gaz., 21, 463.

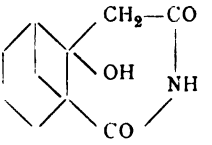
Digitized by Google



besitzt.

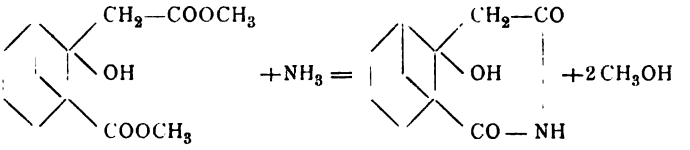
Analog verhalten sich bekanntlich die von Griess,[1] Lauth,[2] Aichler und Gradmann[3] studierten Amidobenzoesäuren und das Oxyneurin,[4] sowie die Harminsäure.[5] Es bietet diese Körperclasse prägnante Beispiele dafür, dass man durchaus nicht berechtigt ist, aus der Constitution eines Salzes auf die des hieraus resultierenden Esters zu schließen.

Es schien nun interessant, das dem Cantharidinlactam isomere Product



kennen zu lernen.

Es lag die Vermuthung nahe, dass eine solche Substanz aus dem Cantharidindimethylester durch Einwirkung von NH_3 nach der Gleichung



sich bilden dürfte.

Der Versuch hat aber ein anderes, überraschendes und interessantes Resultat ergeben.

---

[1] Ber., 5, 1038; 6, 586.
[2] Bull. soc. chim., 10, 969.
[3] Ber., 9, 1913.
[4] Ber., 8, 1406.
[5] O. Fischer, Ber., 30, 2468.

Digitized by Google

Einwirkung von NH_3 auf Cantharidindimethylester.[1]

Während alkoholisches Ammoniak selbst bei hoher Temperatur und lang andauerndem Erhitzen ohne merkliche Einwirkung auf den Ester ist,[2] gelingt es durch achtstündiges Erhitzen des Dimethylesters mit überschüssigem wässerigen Ammoniak auf 200° eine Umsetzung zu erzielen. Nach dem Erkalten findet man das Rohr erfüllt von haarfeinen, langen, seidenglänzenden Nadeln *(A)*, die sich auf dem Filter zu einer papierähnlichen Masse zusammenlegen. Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Wasser zeigen sie einen bei 110 bis 113° liegenden Schmelzpunkt. Nach dem einmaligen Umkrystallisieren aus wenig siedendem Wasser erhält man lange, stark glänzende, sehr spröde Nadeln, die, in charakteristischer Weise netzförmig angeordnet, die Krystallisierschale erfüllen.

Die schwach gelb gefärbte Mutterlauge liefert beim Abdunsten noch ein wenig der Substanz, daneben aber opake, breitere Nadeln eines zweiten Körpers *(B)*, der sich reichlich auch im eingeengten Filtrate von *A*, gemengt mit etwas des erwähnten Körpers, findet. Durch systematisches Umkrystallisieren aus Wasser, wobei die Substanz *B* sich in den Laugen anreichert, gelangt man zu einer partiellen Trennung des Gemisches.

Die Substanz *B* erwies sich bei näherer Untersuchung als Cantharidinimid. Sie wurde durch den bei 197° liegenden Schmelzpunkt — der nach Zusatz der gleichen Menge notorischen Imides nicht geändert erschien —, sowie durch Überführung in das charakteristische Kalisalz und weiter in Äthyllactam mit Sicherheit identificiert.

Der Körper *A* gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

I. 0·170 *g* gaben 0·3915 *g* CO_2 und 0·1042 *g* H_2O.
II. 0·251 *g* gaben 0·581 *g* CO_2 und 0·1588 *g* H_2O.
III. 0·1676 *g* gaben bei 736 *mm* B. und 17° C. 10·6 cm^3 feuchten Stickstoff.

[1] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 18, 399.

[2] Die (Monatshefte für Chemie, 18, 398) gegebene krystallographische Beschreibung dieser Substanz durch K. Redlich ist dahin zu ergänzen, dass der scheinbare Winkel der optischen Axen um die zweite Mittellinie 116° (nicht 64°) beträgt. C. f. K. Redlich, Zeitschr. Kryst., XXIX. Bd., Heft 3.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C.....	62·86	63·1	—
H.....	6·81	7·03	—
N	—	—	7·1

Die Substanz reagiert neutral gegen Phenolphtaleïn und Barytwasser: 0·203 *g* färbten die Lösung bei 40° C. nach Zusatz von einem Tropfen $^1/_{10}$ $Ba(OH)_2$ roth; bei 80° C. nach Zusatz von 0·1 cm^3 $^1/_{10}$ $Ba(OH)_2$..

Sie ist unzersetzt flüchtig und sublimiert langsam schon bei Wasserbadtemperatur.[1] Schmelzpunkt 125° C.

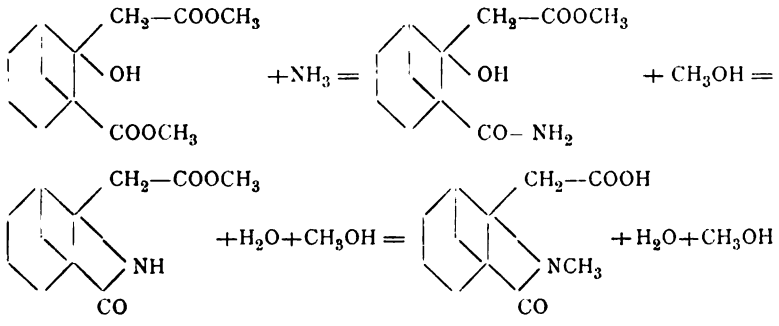
Durch Jodwasserstoffsäure wird bei 127° kein Methoxyl abgespalten.

Da die analytischen Daten zur Formel $C_{11}H_{15}O_3N$ führen, welche verlangt:

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C.....	63·15	62·98
H	7·17	6·92
N.....	6·17	7·1,

und die Bestimmung nach Zeisel negativ ausfiel, kann kein Ester vorliegen, und es ist anzunehmen, dass sich der Körper gemäß der Gleichung



[1] Ebenso verhalten sich übrigens auch Cantharidinimid und Cantharidinäthylamid. Das Sublimat bildet lange, feine, stark glänzende Nadeln.

Digitized by Google

aus intermediär gebildetem Sauerstoffäther durch Umlagerung gebildet habe.

Das Vorhandensein von an Stickstoff gebundenem Alkyl konnte leicht nach der Methode von J. Herzig und Hans Meyer bewiesen werden.

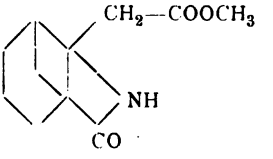
0·128 *g* gaben 0·134 *g* JAg.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3	7·17	6·67

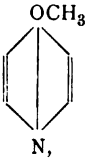
Cantharidinmethylimid ist übrigens schon von Anderlini[1] durch Erhitzen von Cantharidin mit Methylamin unter Druck bei 150° erhalten worden. Man erhält denselben Körper durch Kochen von Cantharidin mit concentrierter wässeriger Methylaminlösung und starkes Eindampfen der Lösung. Eine Mischung der auf die verschiedenen Arten dargestellten Präparate zeigte den unveränderten Schmelzpunkt 125° C. (uncorr.).

Von einem Körper



also einem Iminosäureester ist geringe Stabilität zu erwarten.[2]

Bei der Reactionstemperatur wird daher ein Theil des Esters verseift, ein anderer Theil in ähnlicher Weise umgelagert, wie nach Lieben und Haitinger[3] das γ-Methoxylpyridin



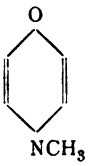
[1] Ber., 24, 1994.

[2] Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

[3] Ber., 18, 929. — Monatshefte für Chemie, 6, 331.

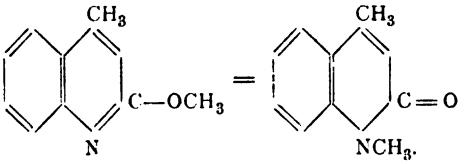
Digitized by Google

das durch Erhitzen auf 190 bis 220° in Methylpyridon



übergeführt wird.

In analoger Weise hat Knorr[1] Methyllepidon aus Methoxylepidin erhalten:



Auch die von Hofmann und Olshausen,[2] sowie Ponomarew[3] beobachtete Umlagerung der normalen Cyanursäureester in ihre Isomeren durch Erhitzen auf 180 bis 200°, sowie die vor kurzem von Wislicenus und Goldschmidt durchgeführte Umwandlung[4] des Phenylformimidomethyläthers:

$$C_6H_5—N = CH—OCH_3$$

in Methylformanilid

$$C_6H_5—N\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix}$$

und des Phenylbenzimidomethyläthers in Methylbenzanilid

$$\begin{matrix}C_6H_5—C = N—C_6H_5\\|\\OCH_3\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5—C—N—C_6H_5\\\|\quad|\\O\quad CH_3\end{matrix}$$

sind verwandte Vorgänge.

Dass sich aus der stark ammoniakalischen Lösung das freie Cantharidinmethylimid abscheidet, ist ebenfalls ein Charakteristicum der Aminosäuren; Phenylaminoessigsäure,[5] 1′-Amino-

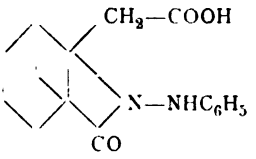
[1] Ann., 235, 107.
[2] Ber., 3, 272.
[3] Ber., 18, 3266.
[4] Ber., 33, 1470.
[5] Tiemann, Ber., 13, 384.

Digitized by Google

hydrozimmtsäure[1] und α'-Aminonicotinsäure[2] zeigen das gleiche Verhalten.

Constitution des Cantharidinphenylhydrazids.

Man könnte versucht sein, anzunehmen, dass analog der Einwirkung von Ammoniak und von Aminen die Reaction zwischen Cantharidin und Phenylhydrazin zu einem Körper:



führen würde.

Es würde diese Constitutionsformel die bei der Reduction des (nitrierten) Hydrazids von Spiegel beobachtete[3] Bildung von Cantharidinlactam in befriedigender Weise erklären. Eine derartige Substanz müsste aber als Hydrazonsäure die äquimoleculare Kalimenge zu binden imstande sein.[4] Das Hydrazid reagiert aber, wie ich schon gelegentlich erwähnte[5] — ich habe den Versuch seither wiederholt — vollkommen neutral.

Wasseraustritt bei den Condensationen von Lactonen mit Phenylhydrazin ist nun zwar schon wiederholt beobachtet worden,[6] aber in der Regel vereinigen sich die Lactone mit der Base ebenso wie mit freiem Hydrazin,[7] ohne Wasseraustritt, beziehungsweise unter Aufspaltung des Ringes.

Ein derartiges primäres Additionsproduct stellt offenbar das sogenannte Hydrazonhydrat Spiegels dar, dem sonach die Formel

---

[1] Posen, Ann., 195, 144.

[2] Marckwald, Ber., 27, 1319.

[3] Ber., 26, 141.

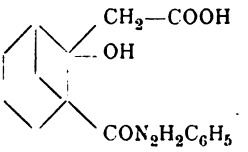
[4] Siehe die vorhergehende Abhandlung.

[5] Monatshefte für Chemie, 18, 406.

[6] Monatshefte für Cemie, 14, 394 gibt v. Hemmelmayr eine Literaturzusammenstellung.

[7] Wedel, Ber., 33, 766.

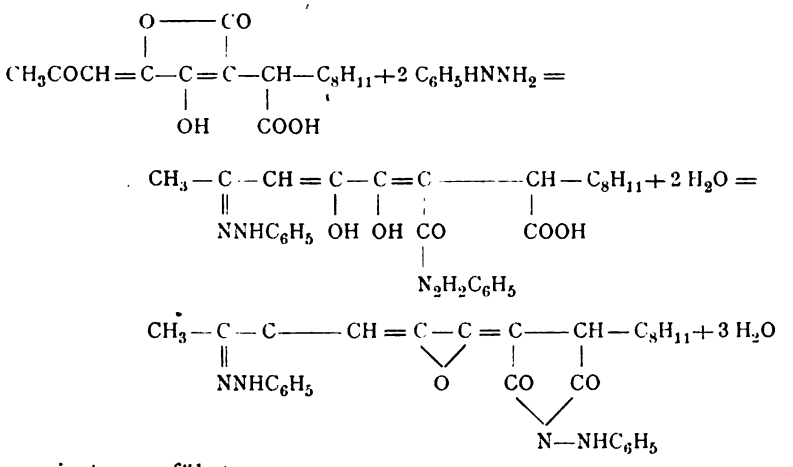
Digitized by Google



zuzutheilen ist.

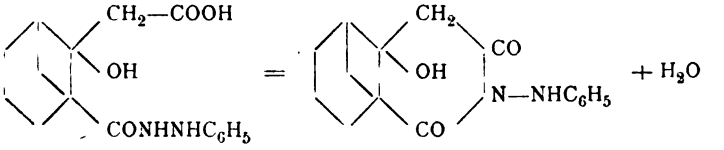
Finden sich nun in einem Molecüle neben der Hydrazidgruppe sowohl Hydroxyl als auch Carboxyl, so reagiert bei eintretender Wasserabspaltung der Hydrazinrest mit der COOH-Gruppe.

Als Beispiel für einen derartigen Reactionsverlauf sei die von Wiedemann[1] untersuchte Decarbousninsäure, welche mit Phenylhydrazin im Sinne der Gleichungen



reagiert, angeführt.

Bei analogem Reactionsverlaufe wird das Cantharidinhydrazonhydrat nach dem Schema:



in das neutral reagierende, äußerst stabile, cyclische Hydrazon übergeführt.

[1] Ann., 310, 297.

Digitized by Google

Mit der angegebenen Formel für das Hydrazonhydrat harmoniert auch die Beobachtung von Spiegel, dass das Hydrat in Alkali löslich und zur Salzbildung befähigt ist.

Herrn Prof. Dr. Pelikan und Herrn Dr. Gareis bin ich für die krystallographische Untersuchung des Cantharidinäthyllactams zu großem Danke verpflichtet.

Digitized by Google

Über die *p*-Toluylpicolinsäure und ihre Oxydationsproducte

von

Hugo Ludwig Fulda.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1900.)

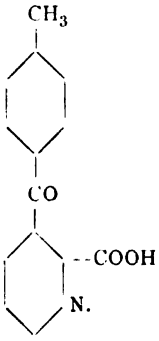
A. Just[1] hat vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium das Condensationsproduct von Chinolinsäureanhydrid mit Toluol vermittels Aluminiumchlorid dargestellt und ist hierbei zur Toluylpicolinsäure gelangt.[2] Herr Prof. Goldschmiedt veranlasste mich nun, diese Substanz eingehender zu untersuchen.

Aus Gründen der Analogie wurde von Just die Parastellung der Methyl- zur Ketongruppe angenommen und der Substanz mithin folgendes Formelbild zugesprochen:

[1] Monatshefte für Chemie, 18, 452.

[2] Bezüglich der Darstellung der Toluylpicolinsäure habe ich mich im wesentlichen an die von Just gegebene Vorschrift gehalten. Anfangs machte es mir Schwierigkeiten, zum Condensationsproducte zu gelangen, doch wurden gute Ausbeuten erhalten bei Beobachtung nachfolgender Vorsicht. Ich verwendete nur ganz reines, aus Benzol umkrystallisiertes Chinolinsäureanhydrid und führte die Condensation mit nicht zu viel Substanz auf einmal durch; wendete hiebei soviel Toluol an, dass der größte Theil des Anhydrides in Lösung war. Auf 5 *g* Anhydrid wurden circa 20 *g* käufliches Aluminiumchlorid verbraucht. Nachdem die ganze Aluminiumchloridmenge zugesetzt war, wurde noch circa 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Das feste Reactionsproduct muss sehr langsam mit Wasser zersetzt werden, da eine starke Erhitzung desselben leicht Verharzung hervorruft. Die nach dem Wasserzusatze noch ungelöst gebliebenen Harze lösen sich in salzsäurehaltigem Wasser und liefern noch Condensationsproduct.

Digitized by Google



Diese Vermuthung fand jetzt ihre experimentelle Bestätigung. Die Spaltung der Säure durch Kalihydrat misslang, denn dieselbe erwies sich gegen eine 50-procentige Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre bei 250° als beständig, und auch schmelzendes Alkali griff die Substanz erst nach längerem Erhitzen an, zerstörte sie aber sodann vollständig. Auch die Oxydation mit Chromsäure führte nicht zum Ziele.

Schließlich wurde der nachfolgende erfolgreiche Versuch durchgeführt: 3 *g* Toluylpicolinsäure wurden in überschüssigem Alkali gelöst und die zur Oxydation des Pyridinkernes nothwendige Menge Permanganat (10 Molecüle) in vierprocentiger Lösung allmählich zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Nach mehrstündigem Kochen war endlich die ganze Menge Permanganat aufgebraucht. Die über dem abgesetzten Braunstein stehende, farblose Flüssigkeit wurde abgegossen, der Braunstein mehrmals mit Wasser ausgekocht, die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade eingeengt und sodann mit Salzsäure angesäuert. Es fiel sofort ein weißes Pulver aus; dasselbe zeigte bei circa 270° eine geringe Sinterung und war bei 310° noch nicht geschmolzen. Das Pulver wurde mit viel Wasser ausgekocht. Dabei gieng nur ein verschwindend kleiner Theil desselben in Lösung, und auch dieser fiel aus der noch heißen Lösung gleich nach dem Filtrieren wieder aus. Die Substanz erwies sich also in Wasser als nahezu unlöslich. In Alkali löste es sich sofort auf und fiel nach der Neutralisation des letzteren mit Salzsäure wieder aus. Diese letztere Operation wurde behufs Reinigung der Substanz einigemale wiederholt. Im Reagenzrohre erhitzt, sublimierte die Substanz, nur ein ganz kleiner

Digitized by Google

Theil derselben, und zwar stets die im Rohre vorderste Partie, war deutlich geschmolzen, erstarrte aber sofort, sobald die Erhitzungsflamme weggenommen wurde; gleichzeitig war ein deutlicher Geruch nach Benzoesäure bemerkbar; im Rohre blieb eine kleine Quantität Kohle zurück.

Alle diese Beobachtungen sprachen dafür, dass in dem Producte Terephtalsäure vorliege, was auch thatsächlich durch die nachfolgenden Versuche unzweifelhaft festgestellt werden konnte.

1. Auch bei der Sublimation von reiner Terephtalsäure wurde stets das Auftreten von Benzoesäure, sowie das Zurückbleiben eines kohligen Rückstandes, beobachtet, Producte, die auf eine geringe Zersetzung der Terephtalsäure zurückzuführen sind, eine Eigenschaft der letzteren, die sich auch schon in der älteren Literatur (A. Cailliot) angeführt findet.[1]

2. Terephtalsäure und die fragliche Substanz, in Capillarröhrchen gleichzeitig im Luftbade erhitzt, zeigten dieselbe Sublimationstemperatur.

3. Das Oxydationsproduct gibt, gleichwie die Terephtalsäure, ein schwerlösliches Barytsalz. Die aus Alkalisalzlösungen von Terephtalsäure und von dem Producte durch Säurezusatz erhaltenen Fällungen zeigten unter dem Mikroskope ganz gleiches Aussehen.

4. Endlich wurde zur Identificierung noch der Methylester der Säure herangezogen und nach dem von Baeyer[2] für den Terephtalsäuredimethylester empfohlenen Verfahren dargestellt. Die Substanz wurde zu diesem Behufe mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis Lösung eingetreten war, und dieselbe sodann in überschüssigen Methylalkohol eingegossen. Es schieden sich sofort Krystalle aus, die abgesaugt und aus Äthylalkohol umkrystallisiert wurden. Der so gewonnene Ester zeigte das für den Dimethylester der Terephtalsäure charakteristische Aussehen und schmolz wie dieser bei 140°. Da dieser Methylester die Terephtalsäure charakterisiert und auch die übrigen Eigenschaften beider Substanzen identisch

---

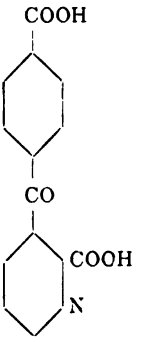
[1] Annalen der Chemie, 64, 377.

[2] Annalen der Chemie, 245, 140.

Digitized by Google

sind, so liegt in der durch Oxydation der Toluylpicolinsäure erhaltenen Substanz unzweifelhaft Terephtalsäure vor.

β-Benzoylpicolinsäure-*p*-Carbonsäure.



Wendet man nun aber die für die Oxydation der Methylgruppe der Toluylpicolinsäure allein berechnete Menge Permanganat (2 Molecüle) in vierprocentiger Lösung unter Zugabe überschüssigen Alkalis an, so findet, wie dies Limpricht[1] auch an der *p*-Tolyl-*o*-Benzoesäure beobachtete, bei circa 30 bis 40° die Oxydation der Methylgruppe allein statt. Nach 12- bis 24-stündigem Stehen ist die Lösung vollständig entfärbt. Es wurde vom abgeschiedenen Braunsteine abgegossen, der letztere mehrmals mit Wasser ausgekocht, die erhaltenen Laugen vereinigt, auf dem Wasserbade eingeengt und sodann mit Salzsäure neutralisiert. Es fällt sofort ein weißes Pulver aus. Durch weitere Concentration der Mutterlaugen konnte noch etwas von dem Oxydationsproducte erhalten werden. Das Product wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Im Capillarröhrchen erhitzt, zersetzte sich die Substanz bei 190° unter merklicher Gasentwicklung, ohne hiebei zu schmelzen, und zeigt bei 267° einen scharfen Schmelzpunkt. Die Ausbeuten betragen circa 50% der Theorie.

0·1141 *g* der lufttrockenen Substanz wurden in 15 *cm*³ Methylalkohol gelöst und bei der Titration 7·6 *cm*³ einer $^1/_{10}$-normal methylalkoholischen Kalilauge verbraucht.

---

[1] Annalen der Chemie, 309, 96 bis 114.

Digitized by Google

Gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für $C_{14}H_9NO_5+H_2O$
300	289

I. 0·2242 *g* der lufttrockenen Substanz gaben 0·4771 *g* Kohlensäure und 0·0746 *g* Wasser.

II. 0·1707 *g* der lufttrockenen Substanz gaben bei $t=17·5°$ und $B = 726$ *mm*, $v = 8cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{14}H_9NO_5+H_2O$
C	58·04	—	58·13
H	3·33	—	3·80
N	—	5·18	4·84

0·3020 *g* der lufttrockenen Substanz wurden im Wassertrockenschranke bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und ergaben hiebei eine Gewichtsabnahme von 0·0187 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9NO_5+H_2O$
Krystallwasser	6·19	6·22

Die β-Benzoylpicolinsäure-*p*-Carbonsäure krystallisiert somit mit einem Molecül Wasser. Sie ist in Alkohol leicht, in Wasser schwerer löslich.

Cadmiumsalz $C_{14}H_7NO_5Cd$. Durch Kochen der absolut alkoholischen Lösung der Säure mit überschüssiger getrockneter Pottasche unter Rückfluss, bis in vorgelegtem Barytwasser keine Trübung mehr entstand, wurde zunächst das Kalisalz dargestellt. Es wurde von dem ungelöst gebliebenen Pottascheüberschusse abfiltriert und das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das Kalisalz hinterbleibt als schön weiße, krystallinische Masse. Bei Zusatz von Cadmiumchloridlösung zur wässerigen Lösung des Kalisalzes fällt das sehr schwer lösliche, weiße Cadmiumsalz aus.

Digitized by Google

0·5860 *g* der bei 110° auf Gewichtsconstanz gebrachten Substanz ergaben 0·1985 *g* Cadmiumoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7NO_5Cd$
Cd	29·55	29·40

Dimethylester $C_{16}H_{13}NO_5$. 1·5 *g* der Säure wurden in methylalkoholischer Lösung mit circa 15 Tropfen concentrierter Schwefelsäure am Rückfluss durch 5 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in Wasser langsam einfließen gelassen. Es schied sich ein Öl aus, welches der Lösung durch Äther entzogen wurde. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers ein farbloses Öl, welches sehr rasch durch Reiben mit einem Glasstabe zur Krystallisation gebracht werden konnte. Bei einer erneuerten Darstellung des Esters, schied sich derselbe sofort nach dem Eingießen der methylalkoholischen Lösung in Wasser krystallinisch aus.

0·2064 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·3151 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

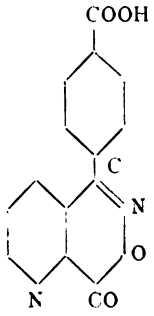
	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_5$
CH_3O	20·15	20·73

Der Ester bildet lange, farblose Nadeln, die nach der Krystallisation aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 110 bis 111° zeigen. In Alkohol und Äther ist er sehr leicht löslich.

Oximanhydrid (Phenylpyrid-*o*-Oxazinon-*p*-Carbonsäure). 2 *g* der Säure wurden in wässerig alkoholischer Lösung mit 4 *g* Hydroxylaminchlorhydrat und 12 *g* Ätzkali versetzt und die Lösung durch 48 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die alkalische Lösung am Wasserbade concentriert und sodann mit Salzsäure angesäuert. Es fallen mikroskopisch kleine, weiße Krystalle vom Schmelzpunkte 300° aus. Das Schmelzen erfolgt unter Zersetzung. Die Substanz, mit concentrierter Salzsäure gekocht, spaltet kein Hydroxylamin

Digitized by Google

ab, denn nach Zusatz von überschüssigem Alkali wurde Fehling'sche Lösung nicht reduciert. Schon daraus durfte der Schluss gezogen werden, dass hier die Isonitroso- und die Carboxylgruppe, unter Wasseraustritt, reagiert haben. Dies wurde durch die Analyse bestätigt. Die Substanz ist demnach als eine Phenylpyrid-*o*-Oxazinon-*p*-Carbonsäure zu bezeichnen.



I. 0·1568 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3591 *g* Kohlensäure und 0·0455 *g* Wasser.

II. 0·1624 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei $t = 18°$ und $B = 733$ *mm*, $v = 15 \cdot 3$ cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

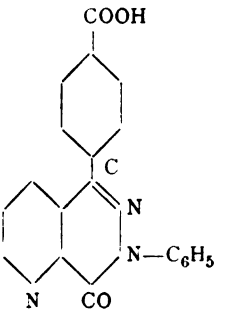
	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_8N_2O_4$
	I.	II.	
C	62·45	—	62·68
H	3·22	—	2·99
N	—	10·45	10·44

Das Oximanhydrid ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, in Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol nahezu unlöslich, in Alkali und Alkalicarbonaten löslich.

Phenylhydrazonanhydrid (1*n*-Phenyl-3-Phenylchinolinazon-*p*-Carbonsäure). 2 *g* der Säure wurden in äthylalkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin im Überschusse kurze Zeit am Rückflusse erhitzt. Die Lösung wurde sodann mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Das Hydrazonanhydrid schied sich in Form einer gelben Krystallmasse aus, die abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wurde. Auch hier ergab die Analyse die Anhydridnatur dieser Substanz,

Digitized by Google

welche daher als 1*n*-Phenyl-3-Phenylchinolinazon-*p*-Carbonsäure anzusprechen ist.



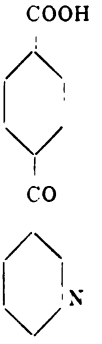
0·1602 *g* der bei 100° getrockneten Substanz ergaben bei $t = 20°$ und $B = 740$ *mm*, $v = 17 \cdot 8$ *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{13}N_3O_3$
N	12·44	12·24

Im Capillarröhrchen erhitzt, war die Substanz bei 320° noch nicht geschmolzen. Das Hydrazonanhydrid ist in Wasser und Alkohol nahezu unlöslich. Es löst sich in Natriumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung. Mit Eisenchlorid und concentrierter Schwefelsäure ergibt es eine schön smaragdgrüne Färbung.

β-Phenylpyridylketon-*p*-Carbonsäure.



Wie schon erwähnt, spaltet die vorbesprochene Dicarbonsäure beim Erhitzen ein Molecül Kohlendioxyd ab. Es resultiert

Digitized by Google

eine einbasische Säure, welche isomer ist mit der Benzoylnicotinsäure und der Toluylpicolinsäure. Zweckmäßig wird die Abspaltung der Kohlensäure durch Erhitzen der Dicarbonsäure im Trockenschranke auf 100 bis 210° bis zur Gewichtsconstanz erzielt. Die Abspaltung erfolgt quantitativ, was durch Absorption und Wägung der abgespaltenen Kohlensäure in einem Natronkalkrohre nachgewiesen wurde.

0·2825 *g* der wasserfreien Dicarbonsäure ergaben 0·0460 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9NO_5$
CO_2	16·28	16·23

Der Erhitzungsrückstand ist ziemlich dunkel gefärbt und zeigte den Schmelzpunkt 265°. Dabei konnte beobachtet werden, dass ein kleiner Theil der Substanz sublimierte und sich in Form feiner, weißer Nädelchen an der Wand des Rohres, in dem die Kohlensäureabspaltung durchgeführt wurde, abgesetzt hatte. Es ist ziemlich mühsam, die Substanz völlig weiß zu erhalten. Zweckmäßig wird zu diesem Behufe der Erhitzungsrückstand zunächst in Kalilauge gelöst, aus der Lösung durch Neutralisation mit Salzsäure wieder gefällt, abfiltriert und mit Wasser gut gewaschen. Sodann wird in Alkali gelöst und längere Zeit am Rückfluss mit gut entfärbender Thierkohle gekocht. Wird diese letztere Operation mehrmals wiederholt, so wird die Monocarbonsäure schließlich in schön seidenglänzenden, farblosen Blättchen vom scharfen Schmelzpunkte 267° erhalten. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol schwer löslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·1526 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3807 *g* Kohlensäure und 0·0602 *g* Wasser.

II. 0·1517 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei $t = 21°$ und $B = 741\ mm$, $v = 9\ cm^3$ feuchten Stickstoff.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_9NO_3$
	I.	II.	
C	68·04	—	68·72
H	4·39	—	3·99
N	—	6·57	6·17

Chlorhydrat $C_{13}H_9NO_3.HCl$. Die Säure wurde in concentrierter Salzsäure in der Wärme gelöst. Nach dem Abkühlen krystallisiert das salzsaure Salz derselben in gelblich weißen, verfilzten Nadeln aus, die abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Vacuum über Ätzkali und concentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurden. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Es beginnt etwas oberhalb des Schmelzpunktes der freien Säure sich im Capillarröhrchen zu verflüssigen, unter gleichzeitiger Abspaltung von Chlorwassertoff.

Behufs Analyse wurde die gewogene Menge des Chlorhydrates in Wasser unter genügendem Zusatze von Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat gefällt.

0·2577 *g* Substanz ergaben 0·1399 *g* Silberchlorid.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_9NO_3.HCl$
HCl	13·80	13·85

Silbersalz $C_{13}H_9NO_3Ag$. Dasselbe wurde in der Weise erhalten, dass eine gewogene Menge der Säure in Wasser suspendiert mit $^1/_{10}$-normal Kalilauge nahezu austitriert wurde. Sodann wurde von der noch ungelöst gebliebenen Säure abfiltriert und das Filtrat mit Silbernitrat versetzt. Das Silbersalz wird als weißes, amorphes Pulver gefällt, welches abfiltriert, nachgewaschen und bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde. Das Salz erweist sich als lichtbeständig.

Zur Analyse wurde die gewogene Menge des Silbersalzes in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und sodann mit Salzsäure gefällt.

Digitized by Google

0·3285 *g* Substanz ergaben 0·1381 *g* Silberchlorid.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_8NO_3Ag$
Ag	31·64	32·33

Cadmiumsalz $(C_{13}H_7NO_3)_2Cd+H_2O$. Die mit der zur Neutralisation genau erforderlichen Menge Alkali versetzte Lösung der Säure wurde mit Cadmiumchloridlösung versetzt. Das Cadmiumsalz fällt in Form schöner, zu Aggregaten vereinigten Blättchen aus.

0·3169 *g* des lufttrockenen Salzes zeigten beim Erhitzen auf 110° bis zur Gewichtsconstanz eine Gewichtsabnahme von 0·009 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_7NO_3)_2Cd+H_2O$
Krystallwasser	2·93	3·09

Der Analyse entsprechend krystallisiert sohin dieses Salz mit einem Molecüle Wasser.

Phenylhydrazon $C_{19}H_{15}N_3O$. Die äthylalkoholische Lösung der Ketonsäure wurde mit einem Überschusse von Phenylhydrazin versetzt und circa eine Stunde am Rückfluss erhitzt. Das Reactionsproduct sodann in Wasser eingegossen und mit Essigsäure angesäuert, scheidet das Hydrazon in Form mikroskopisch kleiner, gelber Kryställchen aus. Es ist in Alkohol sehr schwer löslich und zeigt aus demselben umkrystallisiert, unter Zersetzung den Schmelzpunkt 246 bis 248°. In Alkali und Alkalicarbonaten ist das Hydrazon löslich.

0·1564 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei $t = 19°$ und $B = 743\ mm$, $v = 18·8\ cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3O$
N	13·50	13·25

Digitized by Google

Es ist beabsichtigt, die Untersuchung auch auf Condensationsproducte der Chinolinsäure mit Homologen des Toluols auszudehnen, sowie auch Homologe der Benzoylnicotinsäure darzustellen.

Bisher wurde das Condensationsproduct der Chinolinsäure mit *o*-Xylol als wohl charakterisierte Substanz erhalten und soll diese, sowie ihre Derivate Gegenstand einer nächsten Abhandlung sein.

Die Beschaffung des Materiales zu vorstehenden und nachfolgenden Untersuchungen wurde mir durch eine Subvention von Seite der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« erleichtert, wofür ich gelegentlich der Publication dieser Abhandlung der »Gesellschaft« meinen wärmsten Dank ausspreche.

Digitized by Google

Über den Einfluss der eintretenden Radicale auf die Tautomerie des Phloroglucins

von

Felix Kaufler.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

Der Umstand, dass das Phloroglucin sich bei gewissen Reactionen als Keton, bei anderen als Phenol verhält, war die Veranlassung, die Bedingungen, von denen dieses differente Verhalten abhängt, einer Untersuchung zu unterziehen, um hiedurch Anhaltspunkte für das Verständnis des Verhaltens dieses Körpers zu gewinnen.

In der vorliegenden Arbeit wurden nur solche Körper untersucht, welche durch Einwirkung von Halogenderivaten auf Phloroglucin in Gegenwart von Alkali entstehen.

Von den auf solche Weise entstehenden Substanzen sind folgende unzweifelhaft als Derivate der Phenolform aufzufassen: Die durch Chloracetessigester gebildeten Furanderivate,[1] das Triacetylphloroglucin, sowie das Tribenzoylphloroglucin. Bezüglich des letzteren bestand eine Unklarheit infolge der Angabe von Skraup,[2] dass bei der Verseifung zwar die gesammte Benzoesäure, aber fast kein Phloroglucin erhalten wird. Eine Wiederholung des bezüglichen Versuches war daher geboten.

Das Tribenzoylphloroglucin wurde mit mäßig concentriertem alkoholischen Kali vier Stunden gekocht und die

---

[1] Lang, B., XIX, 2934.

[2] Skraup, Monatshefte für Chemie, X, 723.

Digitized by Google

verdünnte Lösung mit Kohlensäure gesättigt, wodurch das Phloroglucin quantitativ aus der Kaliverbindung freigemacht wird. Nach dem Ausschütteln der Lösung mit Amylalkohol und Übertreiben desselben mit Wasserdampf krystallisierte aus dem Rückstande das Phloroglucin in reichlicher Menge aus und wurde durch Schmelzpunkt (200°) und Krystallwasserbestimmung identificiert.

0·3254 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0716 *g* Wasser, entsprechend 22·00%. Berechnet aus $C_6H_6O_3+2H_2O$ 22·22% H_2O.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass im geschlossenen Röhrchen der Schmelzpunkt des Hydrates $C_6H_6O_3+2H_2O$ bei 113 bis 116° liegt, und dass bei schnellem Erhitzen auch im offenen Röhrchen bei dieser Temperatur ein vorübergehendes Schmelzen beobachtet werden kann.

Es erscheint somit für das Tribenzoylphloroglucin ein völlig normales Verhalten als Benzoesäurephloroglucinester festgestellt.

Bei der Leichtigkeit, mit der sich in das Phloroglucinmolecül Kohlensäure einführen lässt, war es von Interesse, die Reaction von Chlorkohlensäureester auf Phloroglucin durchzuführen, wie dies bereits Weidel und Wenzel[1] bei den Homologen gethan haben, und zu untersuchen, ob der entstehende Körper thatsächlich ein echter Kohlensäureester des Phloroglucins sei.

Beim Schütteln von einem Molecüle Phloroglucin in einer wässerigen Lösung von vier Molecülen Kaliumhydroxyd unter langsamem Zusatze von fünf Molecülen Chlorkohlensäureester bei sehr guter Kühlung entstand ein Öl, welches, ausgeäthert und getrocknet, bei 19 *mm* zwischen 245½ und 247° (uncorr.) vollständig überdestillierte; in der Kältemischung wurde es fest, ohne zu krystallisieren.

I. 0·2023 *g* Substanz ergaben 0·3880 *g* Kohlensäure und 0·0970 *g* Wasser.

II. 0·1948 *g* Substanz ergaben nach Zeisel 0·3808 *g* Jodsilber.

III. 0·2228 *g* Substanz ergaben nach Zeisel 0·4337 *g* Jodsilber.

[1] Weidel und Wenzel, Monatshefte für Chemie, XIX, 229, 266.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$C_6H_4OH(OCOOC_2H_5)_2$	$C_6H_3(OCOOC_2H_5)_3$
C	52·31	—	—	53·33	52·63
H	5·33	—	—	5·18	5·26
OC_2H_5 ..	—	37·46	37·31	33·33	39·47

Nachdem bei höher äthoxylirten Körpern der Phloroglucinreihe sich oft ein Minus in der erhaltenen Äthoxylzahl zeigt, so ist mit Rücksicht auf das Resultat der Verbrennung der Körper als Phloroglucintriäthyltrikohlensäureester zu bezeichnen.

Behufs Verseifung wurde die alkoholische Lösung des Körpers mit alkoholischem Natron versetzt. Nach mehrstündigem Stehen war totale Verseifung eingetreten. Beim Ansäuern der Lösung in der Kälte zeigte sich keinerlei Fällung; es war also keine Carbonsäure gebildet worden. Die Isolierung des Phloroglucins wurde auch hier durch Einleiten von Kohlensäure vorgenommen und die entsprechende Menge desselben zurückerhalten. Nachdem der Körper auch sonst mit dem Phloroglucintricarbonsäureester keine Ähnlichkeit zeigt, beispielsweise bei dem Versuche, ihn zu acetylieren, langsam unter Alkohol- und Kohlensäureabspaltung in das Triacetylphloroglucin übergeführt wird, so ist er als Derivat des Phloroglucins in der Phenolform anzusprechen.

Wurde die Darstellung des Kohlensäureesters nicht in der Kälte durchgeführt, so ergab das Product niederere Äthoxylzahlen; die Versuche, einen Dikohlensäureester herzustellen, scheiterten jedoch an der leichten Verseifbarkeit der Körper, die eine Trennung in einen alkalilöslichen und unlöslichen Theil unmöglich machten, indem beim Versetzen der ätherischen Lösung mit Kali schon vollständige Zersetzung eintrat und das Kalilösliche vorwiegend Phloroglucin war.

Von den Derivaten des Phloroglucins in der Ketoform, die durch Reaction mit Halogenderivaten in Gegenwart von Alkali entstehen, sind bis jetzt bekannt das Hexa-, Penta- und Tetramethylphloroglucin, die Monomethyläther des Penta- und Tetramethylphloroglucins, sowie die analogen Äthylderivate, die

Digitized by Google

sämmtlich beim Kochen von alkalischer Phloroglucinlösung mit Halogenalkyl entstehen, und zwar sind diese Pseudoäther die einzigen nachgewiesenen Producte dieser Reaction.

Nachdem Lang in seiner bereits angeführten Arbeit bei Anwendung von drei Molecülen Natrium auf ein Molecül Phloroglucin in absolut alkoholischer Lösung Resultate erzielt hatte, die sich nur aus einem Salze $C_6H_3OH(ONa)_2$, respective $C_6H_3(ONa)_3$ erklären lassen, so dass er direct von Dinatrium- und Trinatriumphloroglucin spricht, so wurde, genau entsprechend seinen Angaben, Phloroglucin in absolutem Alkohol gelöst, die drei Atomen Natrium entsprechende Menge in absolutem Alkohol hinzugefügt und hierauf mit einem Überschusse von Jodmethyl zehn Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Reactionsgemisch wurde in einen alkalilöslichen und einen unlöslichen Theil zerlegt.

Der unlösliche Theil war ein Öl, aus dem lange Nadeln auskrystallisierten, die auf Thonplatten vom Öle befreit und, aus Petroläther umkrystallisiert, bei 77° schmolzen und vollständig die Krystallform und die Löslichkeitsverhältnisse des Hexamethylphloroglucins zeigten (Schmelzpunkt 80 bis 83°).

Eine Methoxylbestimmung (von 0·2161 *g* Substanz) ergab die vollständige Abwesenheit von Methoxylgruppen.

I. 0·2162 *g* Substanz ergaben 0·5372 *g* Kohlensäure und 0·1580 *g* Wasser.
II. 0·1728 *g* Substanz ergaben 0·4321 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6(CH_3)_6O_3$
	I.	II.	
C	67·80	68·20	68·51
H	8·12	—	8·57

Das von den Krystallen abgesaugte Öl war aller Wahrscheinlichkeit nach Pentamethylphloroglucinmonomethyläther.

Der alkalilösliche Theil wurde mit Wasserdampf überdestilliert. Die Methoxylbestimmung des mit Wasserdämpfen flüchtigen Antheiles ergab nur Spuren von Methoxyl, die von Verunreinigungen herrühren dürften. Die Anwesenheit von echten Äthern in irgendwie namhafter Menge ist somit auch in diesem Antheile ausgeschlossen.

Digitized by Google

Hieraus geht hervor, dass die Menge des Alkalis ganz ohne Einfluss auf den Ort des Eintrittes der Alkylgruppen ist und dass anderseits auch die ausschließliche Anwesenheit des von Lang supponierten Trinatriumphloroglucins in der Lösung einigermaßen fraglich erscheint. Dagegen spricht auch der Umstand, dass der durch drei Atome Natrium in absolut alkoholischer Phloroglucinlösung entstehende Niederschlag seiner Zusammensetzung nach zwischen das Mono- und Dinatriumsalz fällt; allerdings war wegen der leichten Zersetzlichkeit dieses Körpers eine genaue Analyse unmöglich.

Wurden die Lösungen von Phloroglucin und Natrium nach ihrer Vereinigung im Vacuum eingedampft und getrocknet, so reagierte der Rückstand beim Kochen mit Jodmethyl weder unter Bildung von echten Äthern, noch von Pseudoderivaten des Phloroglucins, indem beim Einleiten von Kohlensäure in die wässerige Lösung des Rückstandes und Ausäthern nur Phloroglucin erhalten wurde, wie die Analyse des aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Productes beweist.

Der Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Röhrchen lag bei 113 bis 116°, jener im offenen bei 204°, es lag somit reines Phloroglucin ohne jede Beimengung der viel tiefer schmelzenden Äther oder Pseudoäther vor.

Es ist somit ziemlich unwahrscheinlich, dass wir die Alkylierung derart auffassen können, als ob direct an Stelle des Metalles das Alkyl trete.

Benzyläther des Phloroglucins.

Nachdem weder Variationen in der Metallmenge, noch im Lösungsmittel von Einfluss bezüglich der Bildung von Pseudoäthern waren, so wurden Versuche mit anderen halogenisierten Kohlenwasserstoffen angestellt, die mit den bereits angewendeten — Methyl- und Äthyljodid — ähnlich sind. Zunächst wurde auf ganz analoge Weise, wie Herzig und Zeisel die Pseudoäther des Phloroglucins dargestellt haben, Benzylchlorid auf alkalische Phloroglucinlösung einwirken gelassen, und zwar im Mengenverhältnisse von 8 Molecülen Benzylchlorid auf die alkoholische Lösung von 7 Molecülen Kaliumhydroxyd und 1 Molecül Phloroglucin.

Digitized by Google

Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb eine schmierige Masse, die in Äther aufgenommen und in einen alkalilöslichen und alkaliunlöslichen Theil getrennt wurde.

Alkalilöslicher Theil.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel eine klebrige braune Masse aus, die zur Reinigung in Lauge, der etwas Alkohol zugesetzt war, aufgelöst und fractioniert mit Säure ausgefällt wurde. Die reinste Fraction wurde in Eisessig gelöst, mit Wasser fractioniert ausgefällt und das Verfahren so oft wiederholt, bis der Schmelzpunkt constant war. So wurde ein feines lichtgelbes Pulver erhalten, das bei 62 bis 64° schmilzt, in den meisten Solventien sehr leicht löslich ist, aus Alkohol oder Aceton durch Wasser als Öl ausgefällt wird und in krystallisierter Form nicht erhalten werden konnte.

0·1909 *g* Substanz ergaben 0·5480 *g* Kohlensäure und 0·0995 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3OH(OC_7H_7)_2$
C	78·29	78·43
H	5·79	5·88

Es entstand somit der Phloroglucindibenzyläther.

Alkaliunlöslicher Theil.

Nach der Entfernung des alkalilöslichen Antheiles hinterblieb nach dem Abdestillieren des Äthers das Alkaliunlösliche im Gemische mit Benzylalkohol und Benzylchlorid, die im Vacuum bei 140° abdestilliert wurden. Durch eine Analyse des so zurückbleibenden Rohproductes wurde zunächst constatiert, dass eine Bildung von mehr als dreifach substituierten Benzylderivaten des Phloroglucins nicht eingetreten war. Die Reinigung geschah auch hier durch wiederholte fractionierte Fällung aus Eisessig. Der gereinigte Körper schmilzt bei 39 bis 41° und zeigt in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen Übereinstimmung mit dem Dibenzylderivat.

0·1845 *g* Substanz ergaben 0·5561 *g* Kohlensäure und 0·1002 *g* Wasser.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_7H_7)_3$
C	82·20	81·82
H	6·03	6·06

Der Umstand, dass bei der Benzylierung nur ein alkalilösliches Diderivat und ein alkaliunlösliches Triderivat entstehen, lässt sich nicht anders erklären, als dass beide Körper die echten Dibenzyl-, respective Tribenzyläther des Phloroglucins sind.

Die Phloroglucinbenzyläther sind äußerst beständig; es gelang weder durch alkoholisches Kali, noch durch Schwefelsäure verschiedener Concentration eine Verseifung herbeizuführen. Rauchende Jodwasserstoffsäure spaltet beim Erhitzen zwar Benzyljodid ab, gleichzeitig verharzt jedoch der Rückstand.

Wird zur Bildung der Benzyläther anstatt Benzylchlorid Benzyljodid angewendet, so sind die entstehenden Producte dieselben, so dass also dem Halogen ein Einfluss auf den Gang der Reaction bei der Bildung von echten Äthern nicht zugeschrieben werden kann.

Benzyläther des Dimethylphloroglucins.

Analog wie das Phloroglucin wurde Dimethylphloroglucin benzyliert und die entstehenden Körper auf gleiche Weise gereinigt.

Dimethylphloroglucindibenzyläther, Sm. P. 60°:

0·1909 *g* Substanz ergaben 0·5549 *g* Kohlensäure und 0·1135 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2OH(OC_7H_7)_2$
C	79·27	79·05
H	6·60	6·59

Dimethylphloroglucintribenzyläther-Öl, das bei gewöhnlicher Temperatur erstarrte, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen:

0·1984 *g* Substanz ergaben 0·5935 *g* Kohlensäure und 0·1172 *g* Wasser.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OC_7H_7)_3$
C.....	81·60	82·02
H.....	6·57	6·57

Die Benzylierung des Dimethylphloroglucins verläuft somit ganz gleich mit jener des Phloroglucins, und nachdem die entstehenden Producte sich vollständig analog verhalten, wurde von der Darstellung der Benzylderivate der übrigen Phloroglucinhomologen abgesehen.

Die Ursache, warum das Benzylchlorid vollständig verschieden von den niederen Halogenalkylen reagiert, kann entweder in der elektronegativen Natur der Phenylgruppe oder in der Größe, beziehungsweise in der räumlichen Configuration des Benzylrestes erblickt werden. Um hier eine Entscheidung treffen zu können, wurde die Reaction der nächsten Homologen des Äthyljodids — des Propyl- und Isopropyljodids — auf das Phloroglucin untersucht. Nachdem es sich hier nur um den Nachweis handelte, in welcher Form das Phloroglucin reagiert, wurde nur der alkaliunlösliche Antheil des Reactionsgemisches untersucht, zumal da die Reinigung des alkalilöslichen Theiles infolge seiner Zersetzung bei der Destillation im Vacuum schwierig gewesen wäre.

Die Darstellung der Propyl- und Isopropylderivate geschah nach dem bekannten von Herzig und Zeisel für die Alkylierung angegebenen Verfahren. Die ätherische Lösung des Alkaliunlöslichen wurde wiederholt mit schwefliger Säure und mit Alkali gewaschen, nach dem Abdestillieren des Äthers der Rückstand im Vacuum getrocknet und destilliert.

I. Reaction von Normalpropyljodid auf Phloroglucin.

Das alkaliunlösliche Reactionsproduct war ein lichtgelbes Öl, das bei 22 *mm* zwischen 190° und 217° übergieng. In der Kältemischung wurde es fest, ohne zu krystallisieren. Die Producte von zwei Darstellungen, bei denen im ersten Falle (Darst. I) auf 1 Molecül Phloroglucin 6 Molecüle KOH und 7 Molecüle C_3H_7J, im zweiten Falle (Darst. II) $7^1/_2$ Molecüle

Digitized by Google

KOH und $8^1/_2$ Molecüle C_3H_7J in Anwendung gekommen waren, ergaben folgende Analysenresultate:

Darst. I. 0·2177 *g* Substanz ergaben 0·5884 *g* Kohlensäure und 0·2067 *g* Wasser.

0·2289 *g* Substanz ergaben nach Zeisel 0·2013 *g* Jodsilber.

Darst. II. 0·1491 *g* Substanz ergaben 0·4020 *g* Kohlensäure.

0·1444 *g* Substanz ergaben nach Zeisel 0·1341 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	Tetrapropyl-phloroglucin	Pentapropyl-phloroglucin
O	73·71	73·54	73·47	75·00
H	10·54	—	10·20	10·71
OC_3H_7	22·08	23·35	—	—

II. Reaction von Isopropyljodid auf Phloroglucin.

Der alkaliunlösliche Antheil des Reactionsproductes war ein gelbliches Öl, das bei 15 *mm* zwischen 180° und 188° übergieng und in der Kältemischung fest wurde, ohne zu krystallisieren. Auch hier wurden zwei Darstellungen mit denselben Mengenverhältnissen wie beim Phloroglucin vorgenommen.

Darst. I. 0·1920 *g* Substanz ergaben 0·5101 *g* Kohlensäure und 0·1764 *g* Wasser.

0·1778 *g* Substanz ergaben nach Zeisel 0·3710 *g* Jodsilber.

Darst. II. 0·1506 *g* Substanz ergaben 0·4019 *g* Kohlensäure und 0·1305 *g* Wasser.

0·1769 *g* Substanz ergaben nach Zeisel 0·3770 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	Triisopropyl-phloroglucin	Tetraisopropyl-phloroglucin
C	72·45	72·77	71·43	73·47
H	10·20	9·63	9·52	10·20
OC_3H_7	52·4	53·5	—	—

Aus den Analysenresultaten ergibt sich zunächst, dass durch Normalpropyljodid mehr Alkylreste eintreten, als durch

Digitized by Google

Isopropyljodid, indem das Reactionsproduct mit Isopropyljodid in der Mitte zwischen einem Tri- und einem Tetrasubstitutionsproducte steht, während die Zusammensetzung des mit Normalproyljodid erhaltenen zwischen Tetra- und Pentapropylphloroglucin liegt, wenngleich näher zum Tetrasubstitutionsproducte. Über die Stelle, an der die Substitution eingetreten ist, gibt die Zeisel'sche Alkoxylbestimmung Aufschluss, indem sie die Zahl der an Sauerstoff gebundenen Alkylgruppen bestimmen lässt, und somit die Vertheilung der Alkylgruppen zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff anzeigt. Berechnet man aus den Analysen die durchschnittlich in ein Molecül Phloroglucin eingetretenen Alkylgruppen, sowie die Zahl der an Sauerstoff gebundenen, so ergeben sich folgende Resultate:

		Eingetretene C_3H_7-Gruppen		
		Totale	an O gebunden	in den Kern
Propyl	I	4·14	1·12	3·02
	II	4·04	1·17	2·87
Isopropyl	I	3·44	2·40	1·04
	II	3·62	2·52	1·10

Für die anderen analogen, in dieser Arbeit betrachteten Substitutionsproducte ergibt sich folgendes Bild:

		Eingetretene Substituenten		
		Totale	an O gebunden	in den Kern
Methyl, Äthyl	Maximum	6	0	6
	Minimum	5	1	4
Benzyl		3	3	0
Acidyl		3	3	0

Digitized by Google

Während also Propyljodid der Hauptmenge nach anscheinend unter Bildung von bisecundären kernsubstituierten Monoäthern und wenig höher alkoxylhaltigen Körpern reagiert, bewirkt Isopropyljodid die Entstehung eines Gemisches von Äthern, unter denen der echte Triäther in erheblicher Menge vorhanden sein muss und das von Monoäthern höchstens geringe Spuren enthalten kann. Die Propylgruppe schließt sich somit an die Methyl- und Äthylgruppe an, bei denen sich im alkaliunlöslichen Theile Körper wie Tetramethylphloroglucinmonomethyläther und Pentamethylphloroglucinmonomethyläther vorfinden. Allerdings findet schon vom Äthyl zum Propyl eine Abnahme in der Bildung von Pseudoäthern statt, indem unter den entstehenden alkaliunlöslichen Substitutionsproducten des Methyls und Äthyls keines weniger als fünf Alkylgruppen und unter diesen höchstens eine an Sauerstoff gebundene enthält und sogar — beim Methyl — sehr beträchtliche Mengen alkoxylfreies Product (Hexaalkylphloroglucin) entstehen, während beim Propyl der Durchschnitt der eingetretenen Alkylgruppen stark unter fünf liegt und der Durchschnitt der an Sauerstoff gebundenen etwas mehr als eine beträgt. Noch weit mehr entfernen sich hievon die Isopropylsubstitutionsproducte, die sich schon den echten Phenolderivaten nähern, da hier die Kernsubstitution gegenüber der Ätherbildung stark zurücktritt.

Dieses von der Größe des Alkyls abhängige verschiedene Verhalten macht sich bereits beim Übergange vom Methyl zum Äthyl geltend, indem hier — wenn auch die entstehenden Producte genau analog sind — in den relativen Mengenverhältnissen insoferne ein Unterschied zu bemerken ist, als bei der Methylierung das Hexamethylphloroglucin eines der Hauptproducte ist, während bei der Äthylierung das Hexaäthylphloroglucin nur in sehr untergeordneter Menge entsteht.

Die Art und Weise, in der halogenisierte Kohlenwasserstoffe mit dem Phloroglucin reagieren, ist somit abhängig von der Größe und der räumlichen Configuration des eintretenden Substituenten, indem bei größer werdendem Molecül und bei Verzweigung der Kohlenstoffkette die Tendenz zur Bildung von Pseudoäthern mehr und mehr zurücktritt, um beim Benzylreste vollständig zu verschwinden; man könnte

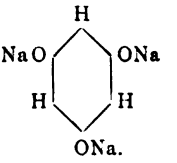
Digitized by Google

nun allerdings dem elektronegativen Charakter der Phenylgruppe einen Einfluss zuschreiben, allein auch ohne diese Annahme erscheint der Reactionsverlauf vollständig plausibel, so dass voraussichtlich auch schon bei genügend großen und verzweigten aliphatischen Ketten, wie beim Tertiärbutyl, nur echte Äther entstehen werden.

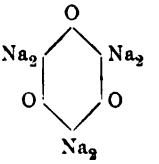
Sauerstoffhaltige Radicale reagieren ausschließlich mit der Phenolform.

Versucht man, sich diesen Reactionsverlauf auf Grund des bisher angenommenen Schemas vorzustellen, nach dem die Alkylierung als Ersatz eines Metallatoms durch Eintritt von Alkyl an derselben Stelle aufgefasst wird, so stößt man auf erhebliche Schwierigkeiten.

Die Reaction mit einer Reihe von Körpern, z. B. mit Benzylchlorid, Acetylchlorid, veranlasst zur Annahme der Existenz eines Salzes:



Die Entstehung der Hexaalkylderivate steht in Gegensatz zu dieser Annahme und lässt sich am einfachsten durch die Anwesenheit des Salzes



erklären.

Keine der beiden hypothetischen Verbindungen genügt aber zur Erklärung der Verhältnisse bei der Reaction mit Propyljodid und Isopropyljodid.

Nach dem Ergebnisse der Titration und der Neutralisationswärme wäre am ehesten ein — allerdings stark hydrolisiertes — Dinatriumsalz anzunehmen.[1]

---

[1] Herzig und Kascrer, Monatshefte für Chemie, XXI.

Digitized by Google

Diese Schwierigkeit lässt sich aber umgehen, wenn man in der Lösung alle tautomeren Salze des Phloroglucins als nebeneinander existierend annimmt.

Wenn nun je nach der Größe und räumlichen Anordnung der Radicale die Reaction entweder nur mit den tertiären oder nur mit den secundären Formen der Salze vor sich gehen sollte, so wäre im Verschwinden der einen Form die Möglichkeit oder vielmehr die Nothwendigkeit der Nachbildung derselben immer wieder gegeben, und so wäre es erklärt, dass die Endproducte nur von der einen Art sind, während in der Lösung Salze verschiedener Formen existieren.

Für diese Auffassung ist es selbstverständlich ganz gleichgiltig, ob man die Reaction den ionisierten oder nichtionisierten Salzen zuschreibt.

Es muss aber betont werden, dass die neuerdings von Nef[1] entwickelte Theorie der Alkylierung in diesem Falle auch vollkommen genügt, insoferne als sie das gesammte vorliegende experimentelle Material ebenso gut aufklärt wie die vorerwähnte Vorstellungsweise.

Nach Nef ist die Rolle des Alkalis bei der Alkylierung die, dass es aus den halogenisierten Kohlenwasserstoffen Halogenwasserstoff abspaltet. Die so entstandenen zweiwertigen Reste lagern dann das zu alkylierende Product an, welches infolge der Hydrolyse immer zum Theile im freien Zustande vorhanden sein muss.

Die Art des entstandenen Körpers hängt in unserem Falle dann wieder nur davon ab, in welcher Richtung — je nach seiner Configuration — der zweiwertige Rest das Phloroglucin anzulagern befähigt ist. Die Reaction mit Säurechloriden lässt sich ganz analog durch Addition der zweiwertigen Gruppe $RC\begin{matrix}O-\\Cl\end{matrix}$ und darauffolgende Halogenwasserstoffabspaltung erklären.

Zur vollkommenen Aufhellung der in Betracht kommenden Verhältnisse müssen beide Arten der Auffassung die tautomeren Reactionsformen des Phloroglucins als gegeben annehmen,

[1] Nef, Annalen, *270* 267, *280* 291, *298* 202.

Digitized by Google

insoferne, als dieselben sich nicht als Consequenzen dieser Theorien ergeben.

Bei auftretenden sterischen oder anderen Verhinderungen muss in beiden Fällen die durch den Sauerstoff vermittelte Substitution, respective Anlagerung, als die bevorzugte angesehen werden. Dies steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Bischoff,[1] welcher im Falle sterischer Hinderung die Verkettung mittelst Sauerstoff constatieren konnte.

Dort, wo mit der einzuführenden Gruppe bereits größere Atomcomplexe — wie beim Benzylreste — verbunden sind, wird eine Substitution oder Anlagerung des Phloroglucinkernes räumlich verhindert sein, und die Reaction mit dem Hydroxylwasserstoff stattfinden; bei kleinen Gruppen ist die Kernanlagerung, respective Kernsubstitution möglich und findet nach Analogie der Methylierung entocarbonyler Methylengruppen ungehindert statt. Bei größeren oder verzweigten Ketten, wie Propyl und Isopropyl, nimmt die Leichtigkeit der Bildung von Kernsubstitutionsproducten ab und es bilden sich in dem Maße, als die Reaction des Kernes erschwert ist, die echten Äther. Dasselbe gilt von den einfachen sauerstoffhaltigen Gruppen, welche durchwegs an den Sauerstoff treten.

Die Art der entstehenden Producte erklären also beide Theorien gleich gut, während die eigentliche Ursache der tautomeren Reactionsformen des Phloroglucins nach wie vor in der leichten Verschiebbarkeit der Wasserstoffatome und der subsequenten Verschiedenheit der reagierenden Phloroglucinreste zu suchen wäre.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Herzig, auf dessen Anregung ich die vorliegende Arbeit unternommen habe, meinen wärmsten Dank für die thatkräftige Unterstützung auszusprechen, die er mir bei diesen Versuchen angedeihen ließ.

---

[1] Bischoff, B., XXXII, 1945.

Digitized by Google

Studien über die Alkyläther der Phloroglucine.

II. Abhandlung:

Zur Kenntnis der Äther des Monomethylphloroglucins

von

J. Herzig und **Franz Theuer.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

So klar und den früheren Versuchen in dieser Richtung vollkommen entsprechend einerseits die Resultate bei der Einwirkung von Jodalkyl und Kali auf die Homologen des Phloroglucins sich gestalten, so wenig befriedigend sind anderseits die Ergebnisse, die Reisch[1] seinerzeit bei der Alkylierung der Äther des Mono-, Di- und Trimethylphloroglucins erhalten hat.

Durch diese Beobachtungen, welche mit denen anderer Forscher nicht immer in Einklang zu bringen sind, war der Autor genöthigt, Annahmen zu machen, die nicht nur nicht bewiesen, sondern auch zum Theile a priori unwahrscheinlich sind. Insbesondere trat der merkwürdige Umstand ein, dass der Dimethyläther des Methylphloroglucins sich beim weiteren Alkylieren so ganz anders verhielt, als man es erwarten sollte.

Bekanntlich ist die dritte Hydroxylgruppe im Phloroglucin durch den Eintritt zweier Alkylgruppen derart fixiert, dass man bei der weiteren Behandlung mit Kali und Jodalkyl ganz glatt und in guter Ausbeute die echten Trialkyläther erhält.

Bei der gleichen Behandlung des Dimethyläthers des Monomethylphloroglucins erhielt nun Reisch ein in Alkali

[1] Monatshefte, XX, 488.

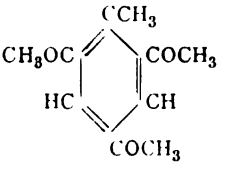
Digitized by Google

unlösliches Product, welches einen genügend constanten Siedepunkt besaß; aber trotzdem waren die bei der Analyse erhaltenen analytischen Daten derart, dass man daraus nur auf Gemische verschiedener Körper schließen konnte. Reisch erhielt folgende Analysenzahlen:

In 100 Theilen:

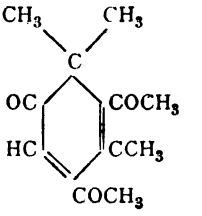
C	66·62	67·29
H	7·90	7·96
OCH_3 ...	36·67	37·53

und glaubte daraus das Vorhandensein der Verbindungen



I.

und



II.

folgern zu können. Für diese Verbindungen berechnen sich die Zahlen in 100 Theilen:

	für I	für II
C	65·93	67·35
H	7·69	8·16
OCH_3	51·10	31·63

Für die Annahme der Anwesenheit der Verbindung II liegt wohl gar kein triftiger Grund vor, zumal, wie schon Reisch selbst die Bemerkung macht, diese Pseudoform von allen abweicht, die bisher bei den Phloroglucinderivaten beobachtet wurden.

Ganz abgesehen davon, ist es aber immerhin auffallend, dass der Dimethyläther des Monomethylphloroglucins sich so ganz anders verhalten sollte, wie die entsprechenden Dialkyläther des Phloroglucins selbst.

Digitized by Google

Außer den von Reisch berücksichtigten sind übrigens noch eine Reihe von Möglichkeiten vorhanden, wenn man die Verseifbarkeit der Methoxylgruppen in dem Dimethyläther annehmen könnte.

Bevor nun zur Wiederholung der Reisch'schen Versuche geschritten werden konnte, musste dementsprechend das Verhalten des Dimethyläthers gegen alkoholisches Kali untersucht werden.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Dimethyläther des Methylphloroglucins.

4 *g* Dimethyläther wurden in 200 cm^3 einer 5procentigen alkoholischen Kalilösung eingetragen, auf dem Wasserbade eine Stunde lang erhitzt und dann Kohlensäure bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Das Reactionsgemisch wurde nun mit Äther ausgeschüttelt, der Äther durch Waschen mit Wasser vom Alkali befreit.

Nach dem Abdestillieren hinterblieb ein krystallinischer, seidenglänzender Kuchen, der den Schmelzpunkt 60° C. zeigte; also unveränderter Dimethyläther. Derselbe wurde quantitativ zurückgewonnen.

Es waren also durch die constatierte Nichtverseifbarkeit der Alkylgruppen die Resultate von Reisch nur noch unwahrscheinlicher geworden und die Versuche mussten daher direct wiederholt werden.

Unser Hauptaugenmerk lenkte sich vorerst auf die Reindarstellung des Ausgangsmateriales.

Es ergab sich das nach den bisherigen bei den Phoroglucinderivaten gemachten Erfahrungen nicht sehr überraschende Resultat, dass die Methoxylzahl des mit großer Sorgfalt gereinigten Dimethyläthers mit der theoretisch berechneten nicht gut stimmen wollte; wir erhielten als bestes Resultat 35·42% Methoxyl, während die Theorie 36·90% verlangt.

Der so erhaltene Äther wurde als rein angenommen und der weiteren Behandlung mit Kali und Jodmethyl unterworfen. Dabei wurde genau nach den Angaben von Reisch vorgegangen.

Digitized by Google

Methylierung des Dimethyläthers des Monomethylphloroglucins.

5 *g* Dimethyläther wurden mit 2 Molekülen Natrium und 2 Molekülen Jodmethyl behandelt. Als kaliunlösliche Substanz resultierte, nachdem der ätherische Auszug solange mit alkoholischem Kali und hierauf mit Wasser gewaschen worden war, als überhaupt noch eine Färbung des Waschwassers wahrzunehmen war, ein Öl, das bei 18 *mm* den Siedepunkt von 140 bis 142° C. zeigte.

Die Analysen, welche mit diesem Öle vorgenommen wurden, ergaben Werte, aus welchen sich der Trimethyläther des Methylphloroglucins mit hinreichender Genauigkeit rechnen ließ, wenn auch die erhaltene Methoxylzahl von der gerechneten um Geringes abweicht.

Die Resultate der Analysen sind folgende:

I. 0·1931 *g* des Öles gaben 0·4674 *g* Kohlensäure und 0·1310 *g* Wasser.
II. 0·1330 *g* des Öles gaben nach Zeisel 0·4770 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_3$
	I.	II.	
C	66·01	—	65·93
H	7·54	—	7·69
OCH_3	—	47·33	51·10

Der Trimethyläther des Methylphloroglucins stellt ein fast farbloses, leicht bewegliches Öl von schwachem, fruchtartigen Geruche dar, das, in eine Kältemischung gebracht, bei circa —13° zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt, die aber schon bei +10 bis 13° C. wieder schmilzt.

Äthylierung des Dimethyläthers des Monomethylphloroglucins.

In der Hoffnung, durch Behandlung des Dimethyläthers mit Jodäthyl und Kali statt mit Jodmethyl zu einem Körper mit höherem Schmelzpunkte zu gelangen, wurde der Dimethyläther

Digitized by Google

in ganz analoger Weise, wie dies für die Darstellung des Trimethyläthers des Methylphloroglucins angegeben ist, mit Jodäthyl und Kali behandelt. Die Reaction war nach circa 7 bis 8 Stunden beendet. Der Alkohol wurde abdestilliert, das Reactionsgemisch mit Äther ausgeschüttelt und der Äther wiederholt mit alkoholischem Kali und hierauf mit Wasser gewaschen.

Nach dem Abdestillieren hinterblieb ein Öl von sehr angenehm fruchtartigem Geruche, das alsbald krystallinisch erstarrte. Nach Absaugen und Waschen mit 30procentigem Alkohol konnte der Körper durch Umkrystallisieren aus 75procentigem Alkohol leicht rein erhalten werden.

Der Monoäthyldimethyläther des Methylphloroglucins stellt ein asbestartiges Gefüge kleiner, feiner, seidenglänzender Krystalle dar, die constant bei 38° C. schmelzen und unter einem Drucke von 16 *mm* bei 149 bis 151° unzersetzt destillieren.

Die Analysen der im Vacuum getrockneten Verbindung ergaben folgende, mit den theoretisch geforderten ziemlich gut übereinstimmenden Zahlen:

I. 0·1994 *g* Substanz gaben 0·4932 *g* Kohlensäure und 0·1436 *g* Wasser.
II. 0·1427 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4933 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2(OC_2H_5)$
	I	II	
C	67·45	—	67·34
H	8·00	—	8·16
$2OCH_3 + OC_2H_5$	—	52·46	54·58
OC_2H_5	—	22·06	22·95
$2OCH_3$	—	30·40	31·63

Aus den vorliegenden Versuchen ist also zu ersehen, dass im Monomethylphloroglucin beim Eintritte von zwei Alkylgruppen die dritte Hydroxylgruppe in der That genau so fixiert wird, wie im Phloroglucin selbst.

Dafür konnte übrigens noch vor Wiederholung der Reisch'schen Versuche ein anderer Wahrscheinlichkeitsbeweis erbracht

Digitized by Google

werden, indem man vom Bromderivate des Dimethyläthers des Methylphloroglucins ausgieng.

Alle Versuche, die bis jetzt im hiesigen Laboratorium gemacht worden sind, haben gezeigt, dass die Phloroglucinderivate, welche zur Bildung der Pseudoäther nicht mehr befähigt sind, beim Bromieren in Eisessig Verbindungen liefern, deren Bromatome gegen verdünnte Alkalien vollkommen resistent sind, während sich umgekehrt aus den Bromderivaten derjenigen Körper, welche in Pseudoverbindungen übergehen, das Brom quantitativ mit verdünntem Kali abspalten ließ.

Beim Dimethyläther des Monomethylphloroglucins erwies sich nun das von uns dargestellte Bromderivat gegen verdünntes Kali als vollkommen widerstandsfähig und somit stehen die Resultate der Bromierung und Alkylierung in vollkommenem Einklange miteinander.

Bromierung des Monomethylphloroglucindimethyläthers.

5 *g* Dimethyläther wurden in Eisessig gelöst und das mit Eisessig verdünnte Brom langsam unter Schütteln eingetragen. Nach Abdunsten des überschüssigen Eisessigs über Kalk schieden sich Krystallnadeln aus, welche, aus Ligroin wiederholt umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt 73° bis 74° C. zeigten.

Die Substanz stellt zierliche, büschelförmig angeordnete Nadeln dar, die in fast allen Solventien ziemlich leicht löslich sind. Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat:

I. 0·1448 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2109 *g* Jodsilber.
II. 0·3465 *g* Substanz gaben 0·3988 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6OH(CH_3)(OCH_3)_2Br_2$
	I	II	
OCH_3	19·20	—	19·02
Br	—	48·97	49·08

Digitized by Google

Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Bromproduct des Dimethyläthers.

0·5854 *g* über Öl zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz wurden mit der vierfachen der theoretisch geforderten Menge alkoholischen Kalis versetzt und $4^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Salpetersäure angesäuert.

Es schied sich dabei ein ziemlich reichlicher, weißer Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen und Trocknen den Schmelzpunkt 73 bis 74° C. zeigte. Im Filtrate wurde durch Silbernitrat nur eine ganz schwache Trübung hervorgerufen.

Es ist also durch die Behandlung mit alkoholischem Kali keine Abspaltung von Brom eingetreten und wurde das Bromproduct unverändert zurückgewonnen.

Durch die eben erwähnten Versuche war das Verhalten des Dimethyläthers des Monomethylphloroglucins vollkommen klargestellt insoferne, als die Fixierung der dritten Hydroxylgruppe bei dieser Verbindung genau so constatiert werden konnte, wie bei den Dialkyläthern des Phloroglucins selbst. Übrigens sind unterdessen durch weitere Versuche[1] beim Diäthyläther des Dimethylphloroglucins die gleichen Eigenschaften nachgewiesen worden.

Ein zweiter merkwürdiger Umstand tritt beim kritischen Lesen der Arbeit von Reisch[2] auffallend hervor.

In zwei Fällen hat der Autor ein öliges Product erhalten, welches er als ein Gemenge von Penta- und Tetramethylphloroglucinmonomethyläther ansieht, obwohl beim Entmethoxylieren dieses angeblichen Gemenges bloß Tetra- und Hexamethylphloroglucin erhalten werden konnte.

Diesen Widerspruch hat Reisch dadurch zu erklären versucht, dass er die Umwandlung des Pentamethylphloroglucinmonomethyläthers in das secundäre Hexamethylphloroglucin

---

[1] Herzig und Hauser, Monatshefte, XXI.

[2] L. c.

Digitized by Google

bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure annimmt, obgleich eine derartige Wanderung der Methylgruppe bei den bisher untersuchten Phloroglucinderivaten nicht constatiert werden konnte.

Mit Rücksicht auf die theoretische Wichtigkeit der hiebei in Betracht kommenden Umstände haben wir den Versuch unternommen, das von Reisch erhaltene Öl näher zu studieren. Man konnte erwarten, dass sich möglicherweise dieses Product durch Darstellung krystallisierter Derivate in die Componenten werde zerlegen lassen, und es kamen hiefür hauptsächlich die Bromproducte in Betracht, da dieselben in dieser Körperclasse durch große Krystallisationsfähigkeit sich auszeichnen. Das bereits erwähnte Öl bildet sich neben den Krystallen des Tetramethylphloroglucinmonomethyläthers und wird davon durch Absaugen getrennt; es ließ sich daher vermuthen, dass in demselben noch namhafte Mengen dieser Verbindung vorhanden wären. Mit Rücksicht darauf war das Studium des Verhaltens des bereits dargestellten Tetramethylphloroglucinmonomethyläthers gegen Brom in essigsaurer Lösung von großer Wichtigkeit.

Den Tetrametylphloroglucinmonomethyläther stellten wir genau nach den Angaben von Reisch[1] dar und erhielten ihn in schönen Krystallen, welche, aus Petroläther umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt von 63° C. zeigen (Reisch 63°). Die relative Reinheit dieser Verbindung mag durch folgende Bestimmung illustriert werden:

0·1876 *g* vacuumtrockene Substanz gaben nach Zeisel 0·2388 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_4O_2(OCH_3)$
OCH_3	16·78	15·81

Bromierung des Tetramethylphloroglucinmonomethyläthers.

3 *g* Äther wurden in 10 *cm*³ Eisessig gelöst und 7·3 *g* Brom, mit Eisessig verdünnt, nach und nach hinzugefügt.

[1] L. c.

Digitized by Google

Die Reaction verlief ganz normal, ohne jede Erwärmung und aus der Lösung schieden sich nach mehrstündigem Stehen im Vacuum über Kalk große, farblose, bis 7 *cm* lange Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol den constanten Schmelzpunkt bei 95° C. zeigten.

Bei der Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab sich das bemerkenswerte Resultat, dass die Methoxylbestimmung rein negativ ausfiel.

Es lag also anscheinend hier ein Fall vor, welcher mit der zuerst von Rohm[1] ganz vereinzelt beobachteten Reaction des Monomethyläthers des Trimethylphloroglucins in Relation zu bringen wäre.

Sowie dort, hat auch hier schon in der Kälte durch die Einwirkung des Broms eine Entmethoxylierung stattgefunden und in der That ist die Übereinstimmung in Bezug auf den Bromgehalt mit dem für das Dibromtetramethylphloroglucin geforderten eine ziemlich genaue.

0·3127 *g* Substanz gaben 0·3429 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6O_3(CH_3)_4Br_2$
Br	46·65	47·05

Mit Rücksicht auf diese, vom theoretischen Standpunkte aus wichtige Beobachtung haben wir es für nöthig erachtet, die Identität des aus dem Tetramethylphloroglucinmonomethyläther erhaltenen Körpers mit dem Dibromtetramethylphloroglucin auch durch Darstellung dieser Verbindung aus dem bereits wiederholt erhaltenen Tetramethylphloroglucin selbst zu stützen.

4·5 *g* Tetramethylphloroglucin wurden in 40 cm^3 Eisessig vertheilt und hierauf 10·2 *g* Brom, ebenfalls in Eisessig gelöst, nach und nach eingetragen. Unter mäßiger Entwickelung von Bromwasserstoff, die von einer gelinden Erwärmung begleitet war, löste sich das Tetramethylphloroglucin. Schon nach mehrstündigem Stehen über Kalk schied die dunkelrothe Lösung

[1] Monatshefte, XXI, 498.

Digitized by Google

prächtig ausgebildete, farblose Nadeln aus, welche durch Absaugen von den Mutterlaugen getrennt und mit wenig Eisessig gewaschen wurden.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol zeigte der Körper den constanten Schmelzpunkt 95° C.

Die Analysen, welche mit der über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz vorgenommen wurden, ließen dieselbe als ein Dibromtetramethylphloroglucin erkennen.

I. 0·2221 *g* Substanz gaben 0·2866 *g* Kohlensäure und 0·0677 *g* Wasser
II. 0·3116 *g* Substanz gaben 0·3458 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6O_3(CH_3)_1Br_2$
	I	II	
C.....	35·15	—	35·29
H.....	3·38	—	3·52
Br	—	47·20	47·05

Es ist also als sicher festgestellt zu betrachten, dass wir in der That in Bezug auf das Verhalten gegen Brom in essigsaurer Lösung im Tetramethylphloroglucinmonomethyläther das erste Analogon des Trimethylphloroglucinmonomethyläthers anzusehen haben, insoferne, als in beiden Fällen bei dieser Reaction schon in der Kälte eine Entmethoxylierung stattfindet. Die theoretischen Deductionen aus diesen beiden Analogiefällen liegen wohl sehr klar; trotzdem möchten wir es vorläufig noch vermeiden, eine vollkommen analoge Constitution beider Verbindungen anzunehmen, bevor nicht durch weiter ausgedehnte Versuche, sowohl auf Seite der Äther, welche sich glatt, ohne Nebenreaction bromieren lassen, als auch auf Seite der nur unter Entmethoxylierung zu bromierenden Körper mehr Beobachtungsmaterial vorliegt.

Bei Gelegenheit des Studiums des Dibromtetramethylphloroglucins war es von Interesse, zu untersuchen, ob diese Verbindung sich gegen Essigsäureanhydrid genau so verhalten

Digitized by Google

würde, wie das seinerzeit von Herzig und Zeisel[1] beschriebene Dibromtetraäthylderivat des Phloroglucins.

Letztere Verbindung liefert bekanntlich beim Acetylieren ein Acetylmonobromtetraäthylphloroglucin und die Beobachtung der Abspaltung des Broms bei der Acetylierung stand bei diesem Körper vereinzelt da, bis Rohm[2] eine ähnliche Reaction beim Tribromtrimethylphloroglucin constatieren konnte. Er erhielt bei der Behandlung dieses Körpers mit Essigsäureanhydrid glatt und in quantitativer Ausbeute, unter Abspaltung aller vorhandener Bromatome — Triacetyltrimethylphloroglucin. Thatsächlich konnten wir das analoge Verhalten des Dibromtetramethylphloroglucins constatieren, indem bei der Acetylierung ein Monoacetylmonobromtetramethylphloroglucin entstand.

Acetylierung des Dibromtetramethylphloroglucins.

5 *g* des Bromproductes wurden in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gelöst und sodann 4 Stunden auf einem Drahtnetze im Kochen erhalten. Das Reactionsgemisch wurde nun in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein lichtbraunes Öl abschied, das nach der Zersetzung des überschüssigen Anhydrids krystallinisch erstarrte. Die von der Mutterlauge durch Absaugen befreiten Krystalle konnten durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bald rein erhalten werden und bildeten dann ein Haufwerk kleiner, flacher, schön glänzender Nadeln von dem Schmelzpunkte 135° C.

In dem wässerigen Filtrate des Acetylproductes konnte nach Ansäuern mit Salpetersäure deutlich das durch die Acetylierung abgeschiedene Brom durch Fällen mit Silbernitrat nachgewiesen werden.

Aus den bei der Analyse erhaltenen Werten ist ersichtlich, dass nur ein Brom durch den Acetylrest ersetzt wurde.

I. 0·2153 *g* Substanz gaben 0·3781 *g* Kohlensäure und 0·0978 *g* Wasser.
II. 0·3167 *g* Substanz gaben 0·1940 *g* Bromsilber.

---

[1] Monatshefte, X, 744.
[2] Monatshefte, XXI, 498.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6O_2(CH_3)_4Br(OCOCH_3)$
	I	II	
C	47·89	—	47·52
H	5·04	—	4·95
Br	—	26·06	26·40

Nach diesen vorbereitenden Schritten gingen wir zur Untersuchung des Öles über. Leider konnten wir die Natur desselben nicht vollkommen aufklären. Für die Darstellung desselben haben wir den Monomethyläther des Methylphloroglucins verwendet.

Dabei ist zu erwähnen, dass bei einer kleinen Modification des Reisch'schen Verfahrens wir ein wesentlich anderes Resultat erhielten, welches darin bestand, dass verhältnismäßig wenig kaliunlösliches Product constatiert werden konnte, dass hingegen als kalilösliches Derivat das bekannte Tetramethylphloroglucin auftrat.

Die Erklärung des Entstehens von Tetramethylphloroglucin aus dem Monomethyläther des Methylphloroglucins verursacht theoretisch einige Schwierigkeiten und es muss infolge dessen diese Reaction wohl noch genauer studiert werden. Die Thatsache als solche scheint uns aber genügend gesichert, um sie hier vorläufig zu erwähnen.

Hält man die von Reisch angegebenen Verhältnisse ganz genau ein, so resultiert als kaliunlösliches Product in der That das von Reisch erhaltene Gemenge von Tetramethylphloroglucinmonomethyläther und dem eben zu untersuchenden Öl, während als kalilösliche Verbindung nur eine sehr geringe Menge von unverändertem Äther nachgewiesen werden konnte.

Die Abscheidung des krystallisierten Tetramethylphloroglucinmonomethyläthers aus dem Öle ist entgegen unseren Erwartungen eine ziemlich quantitative.

Dies kann man aus dem Umstande erschließen, dass beim Bromieren des Öles fast gar kein Dibromtetramethylphloro-

Digitized by Google

glucin erhalten werden konnte, hingegen schien es uns, als ob sich bisweilen aus dem Öle nadelförmige Krystalle vom Habitus des Hexamethylphloroglucins ausscheiden würden. Der exacte Nachweis dieser Verbindung in dem Gemische konnte aus leicht erklärlichen Gründen nicht erbracht werden.

Beim Bromieren dieses Gemisches wurden überhaupt nur außerordentlich geringe Mengen eines sehr schön krystallisierenden Körpers erhalten, welcher aber, wie es scheint, außerordentlich leicht zersetzlich ist, so dass wir die aus der Analyse sich ergebende Zusammensetzung dieser Verbindung nur mit aller, in diesem Falle nothwendigen Reserve angeben können.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde folgendermaßen verfahren:

Das Öl wurde mit Eisessig verdünnt und die berechnete Menge Brom (6 Atome) ebenfalls mit Eisessig verdünnt, langsam zufließen gelassen. Nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Kalk schied sich ein Krystallkuchen ab, der mit einer ziemlichen Menge eines dunklen Öles durchsetzt war. Die durch Absaugen von dem Öle getrennten Krystalle wurden zuerst mit sehr verdünnter Essigsäure, hierauf mit Ligroin gewaschen und konnten erst nach öfterem Umkrystallisieren aus siedendem Benzol in reinerem, wenn auch nicht ganz farblosem Zustande erhalten werden.

Das Product, welches schließlich den constanten Schmelzpunkt 129 bis 131° C. zeigte, ist sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Chloroform, wird etwas schwieriger von heißem Wasser, Ligroin und Benzol aufgenommen, ist fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin und besitzt ein sehr großes Krystallisationsvermögen.

Herr Hofrath v. Lang war so liebenswürdig, die aus Benzol erhaltenen, gut ausgebildeten Krystalle einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen und beurtheilt dieselben folgendermaßen:

»Die kleinen, gelblichen, vollkommen durchsichtigen Krystalle gehören in das monoklinische System und sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Endfläche 001. Außerdem wurden noch die Formen 100, 102, 111 und $\bar{1}11$ beobachtet.

Digitized by Google

Die Elemente sind:

$$a : b : c = 1 \cdot 373 : 1 : 1 \cdot 116,$$
$$ac = 85° 10'.$$

Die erste Mittellinie steht nahezu senkrecht auf der Fläche 001, und zwar sind die Axenebenen für rothes und blaues Licht gekreuzt.

Diese Kreuzung zeigten später erhaltene größere Krystalle nicht, dieselben waren aber auch nicht so vollkommen durchsichtig wie die ersten. Sie waren auch verschieden ausgebildet, indem bei ihnen einzelne Pyramidenflächen mehr hervortraten.

Die Analysen, welche mit der über Öl und Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz vorgenommen wurden, ergaben Zahlen, welche mit den für ein Monobromtrimethylphloroglucin berechneten noch am besten übereinstimmen.

I. 0·2003 *g* Substanz gaben 0·3212 *g* Kohlensäure und 0·0864 *g* Wasser.
II. 0·2833 *g* Substanz gaben 0·2255 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2O_3Br(CH_3)_3$
	I	II	
C	43·73	—	43·72
H	4·79	—	4·45
Br	—	33·85	32·40

Herr Hofrath v. Lang möge an dieser Stelle den besten Dank für seine Liebenswürdigkeit entgegennehmen.

Digitized by Google

Studien über die Alkyläther der Phloroglucine.

III. Abhandlung:

Zur Kenntnis der Äther des Dimethylphloroglucins

von

J. Herzig und **M. Hauser.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

Durch die vorstehende Arbeit ist das von Reisch constatierte abnorme Verhalten des Dimethyläthers des Monomethylphloroglucins bei der weiteren Alkylierung vollkommen aufgeklärt, indem die Analogie zwischen diesem und dem Diäther des Phloroglucins hergestellt wurde. Eine weitere Verschiedenheit lag noch in dem Verhalten der Homologen des Phloroglucins bei der Ätherificierung überhaupt. Während Phloroglucin und Monomethylphloroglucin beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure Mono- und Diäther liefern, war es bisher nicht gelungen, bei den höheren Homologen einen Diäther zu erlangen. Diese Lücke konnten wir dadurch ausfüllen, dass wir nachgewiesen haben, dass bei energischer Einwirkung von Äthylalkohol und Salzsäure auf das Dimethylphloroglucin der Diäthyläther erhalten werden kann. Der Diäther zeigt dann wieder das Verhalten der bis jetzt bekannt gewordenen analogen Verbindungen, indem er sich mit Kali und Jodalkyl glatt in den Triäther umwandeln lässt. Von dieser Thatsache ausgehend, haben wir eine energische Alkylierung des Trimethylphloroglucins versucht, ohne aber ein anderes Resultat als die

Digitized by Google

bisherigen Autoren zu erzielen. Wir konnten im Gegentheile nachweisen, dass trotz energischer Behandlung neben dem Monoäther noch immer freies Phloroglucin vorhanden war.

Versucht man nun, diese Beobachtungen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu erklären, so muss vorerst mit der Thatsache gerechnet werden, dass ein principieller Unterschied zwischen den Hydroxylgruppen des Phloroglucins beim Alkylieren mittels Alkohol und Säure nicht mehr angenommen werden kann, seitdem Herzig und Kaserer[1] mit Methylalkohol und Salzsäure den Phloroglucintrimethyläther direct aus Phloroglucin erhalten haben. Wohl aber kann man die Abnahme der Alkylierbarkeit mit der zunehmenden Zahl der bereits alkylierten Hydroxylgruppen deutlich nachweisen. Allerdings ist dieser Einfluss hauptsächlich erst bei der Bildung der Triäther wahrnehmbar, da sich gewöhnlich Diäther und nur unter ganz bestimmten Bedingungen Monoäther bilden, und es sei hier in dieser Beziehung auf die nachfolgende Abhandlung hingewiesen.

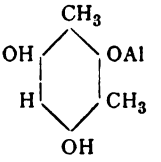
Bei den Homologen des Phloroglucins käme außerdem noch die Behinderung durch die in der Orthostellung befindliche Methylgruppe in Betracht. Auch hier lässt sich mit der ansteigenden Zahl der Gruppen eine deutlich wahrnehmbare Abnahme der Alkylierbarkeit beobachten. Das Monomethylphloroglucin liefert noch relativ leicht den Diäther, das Dimethylderivat nur noch sehr schwierig, und beim Trimethylphloroglucin konnte bisher nicht nur kein Diäther erhalten werden, sondern es war auch immer etwas freies, nicht ätherificiertes Product vorhanden. Die sterische Hinderung durch die Methylgruppe scheint aber in ihrer Wirkung von dem Einflusse der bereits alkylierten Hydroxylgruppen übertroffen zu werden. Dafür spricht die relativ leichte Bildung des Monoäthers beim Trimethylphloroglucin, obwohl hier jede Hydroxylgruppe durch je zwei orthoständige Methylgruppen sterisch behindert ist.

Aus der räumlichen Betrachtungsweise folgt für die verschiedenen Äther der homologen Phloroglucine eine ganz

[1] Monatshefte für Chemie, XXI.

Digitized by Google

bestimmte Stellung der Alkylgruppen, insoferne als einzelne Configurationen, wie z. B.



ausgeschlossen sind.

Es sei hier nur erwähnt, dass in den Fällen, wo der Stellungsnachweis bisher gelungen ist, sich eine vollkommene Übereinstimmung mit dem oben Dargelegten ergab.

Ätherificierung von Dimethylphloroglucin.

Das Dimethylphloroglucin erscheint befähigt, einen Diäthyläther zu liefern, wenn auch hiezu eine sehr andauernde und kräftige Einwirkung von Alkohol und Salzsäure nöthig ist. Dabei wird ein Gemisch von Mono- und Diäther erhalten, deren Trennung in vollkommener Weise gelang. Die beiden Körper waren bisher unbekannt. Es soll daher die Art und Weise ihrer Darstellung, ihre Eigenschaften und theilweise auch ihr Verhalten näher besprochen werden.

Das Dimethylphloroglucin wurde in absolutem Alkohol mit Salzsäure behandelt, und zwar wurde dreimal mit Gas in der Kälte gesättigt, dann längere Zeit (12 Stunden) stehen gelassen und später unter Einleiten von Salzsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Endlich wurde der Alkohol im Vacuum abdestilliert und der Rückstand nach der bei Ätherificierungen üblichen Methode aufgearbeitet. Es wurde in Äther aufgenommen und bis zur neutralen Reaction mit Sodalösung gewaschen. Dann wurde der Äther abdestilliert und der Destillationsrückstand einer fractionierten Krystallisation unterworfen, wodurch die Trennung der beiden vorhandenen Äther so ziemlich gelang. Da dieser Weg umständlich und mühevoll war, wurde die Trennung der beiden Körper durch Wasserdampfdestillation versucht, weil zu erwarten stand, der Diäthyläther des Dimethylphloroglucins werde sich so verhalten, wie der einzige bisher bekannte Diäthyläther der Phloroglucine, der Phloroglucindiäthyläther. In der That zeigte sich

Digitized by Google

der Diäther mit Wasserdämpfen flüchtig und konnte so vom Monoäther leicht und vollständig getrennt werden. Die Ausbeuten, welche bei der Operation erzielt wurden, können als ganz gute bezeichnet werden. In einem Falle wurden aus 18 *g* Dimethylphloroglucin 17·4 *g* Rohproduct und daraus 4 *g* analysenreinen Diäthers und 7·4 *g* reinen Monoäthers erhalten.

Wenn man das Rohproduct mit Wasserdämpfen destilliert, geht der Diäther über und scheidet sich im Wasser, in dem er nur wenig löslich ist, in rein weißen, blätterigen Krystallen aus. Der Monoäther bleibt im Destillationskolben theils in Wasser gelöst, theils als Öl ausgeschieden zurück und wird der Flüssigkeit mit Äther entzogen. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers wurde im Vacuum destilliert und zeigte einen Siedepunkt von 230° bei 30 *mm*, von 193° bei 18 *mm* und 185° bei 13 *mm* Druck. Das Destillat wurde aus Chloroform krystallisiert und der Äther in Form eines fast weißen Krystallpulvers vom Schmelzpunkte 134° (uncorr.) erhalten. Der Körper, welcher als Analogon des bekannten Monomethyläthers weiter nur wenig Interesse hat, wurde in vacuumtrockenem Zustande durch Äthoxylbestimmungen charakterisiert.

I. 0·1887 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2372 *g* Jodsilber.
II. 0·2121 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2714 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
OC_2H_5....	24·06	24·47	24·73

Der Diäthyläther des Dimethylphloroglucins, welcher nach der Wasserdampfdestillation, so weit er ungelöst war, vom Wasser abfiltriert wurde, war analysenrein. Um Schmelzpunktsconstanz zu constatieren, wurde aus 40- bis 50%-Alkohol umkrystallisiert. Dabei wurde der Körper in Form farbloser, 2 bis 5 *cm* langer Nadeln erhalten. Überhaupt ist der vorliegende Diäthyläther durch eminente Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Er konnte aus Äther in großen, durchsichtigen, sechseckigen Platten und auch in abgestumpften Pyramiden von ziemlichen Dimensionen erhalten werden.

Digitized by Google

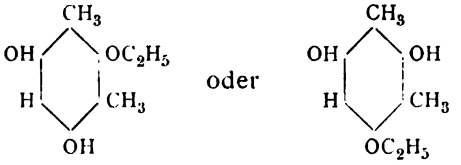
In allen Modificationen zeigt der Körper bei 100° (uncorr.) einen scharfen Schmelzpunkt. Zur Charakterisierung wurden, nachdem im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrocknet worden war, Verbrennungen und Äthoxylbestimmungen vorgenommen, welche mit der erwarteten Formel $C_6.OH.(OC_2H_5)_2(CH_3)_2H$ genügend übereinstimmen.

I. 0·2005 *g* Substanz gaben 0·5011 *g* Kohlensäure und 0·1573 *g* Wasser.
II. 0·1993 *g* Substanz gaben 0·4987 *g* Kohlensäure und 0·1510 *g* Wasser.
III. 0·1692 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3733 *g* Jodsilber.
IV. 0·2054 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4535 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

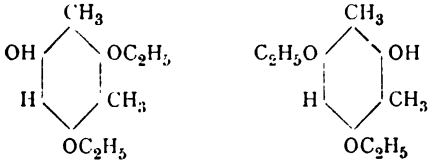
	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
C	68·16	68·24	—	—	68·57
H	8·73	8·48	—	—	8·57
OC_2H_5	—	—	42·26	42·16	42·85

Der Diäthyläther wurde zum näheren Studium seiner Eigenschaften einigen Reactionen unterworfen. Doch gelang es nur theilweise, die Constitution des Körpers aufzuklären. Sowohl beim Di-, als auch beim Monoäthyläther des Dimethylphloroglucins sind zwei Isomere denkbar. Der Monoäthyläther könnte die Configuration



I. II.

besitzen, während beim Diäther nachstehende Stellungen denkbar erscheinen:



I. II.

Digitized by Google

Mit Rücksicht auf das früher Gesagte sind die Formeln I in beiden Fällen sehr unwahrscheinlich. Eine experimentelle Bestätigung der Formeln II soll versucht werden.[1]

Beim Dimethylphloroglucindiäthyläther wurde zunächst die Darstellung eines Oxims versucht, um zu sehen, ob die Nichtätherificierbarkeit der dritten Hydroxylgruppe sich hier durch den Nachweis der Ketonatur erklären ließe. Doch konnte ein Oxim in alkalischer Lösung nicht erhalten werden. Der zur Reaction verwendete Äther wurde quantitativ unverändert zurückgewonnen.

Anderseits gelang es durch Alkylierung mit Kali und Jodalkyl, die dritte Hydroxylgruppe als solche in Form eines wahren Triäthers nachzuweisen.

Alkylierung des Dimethylphloroglucindiäthyläthers.

Der Diäther wurde mit Kali und Jodalkyl behandelt, um zu sehen, ob thatsächlich, wie Reisch für Monomethylphloroglucindiäther angibt, auch hier Pseudoäther entstehen. Wir können diese Angabe nicht bestätigen, sondern haben gefunden, dass im vorliegenden Falle, wie Will auch für den Phloroglucindiäthyläther angibt, ein wahrer Triäther sich bildet.

Auf ein Molecül Diäther sind je zwei Molecüle Kaliumhydroxyd und Jodäthyl in Anwendung gebracht worden. Es wurde bis zur neutralen Reaction gekocht und dann der Alkohol abdestilliert. Bei der weiteren Behandlung des Rückstandes zeigte es sich, dass nur ein alkaliunlöslicher Körper vorlag. Derselbe schießt aus Äther in prachtvollen Krystallen an, zeigt nach zweimaligem Fällen aus alkoholischer Lösung den Schmelzpunkt 59° (uncorr.) und rein weißes, fein krystallinisches Aussehen. Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz stimmten eindeutig auf den Triäthyläther des Dimethylphloroglucins.

I. 0·1991 *g* Substanz gaben 0·5141 *g* Kohlensäure und 0·1688 *g* Wasser.
II. 0·1495 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4231 *g* Jodsilber.
III. 0·1513 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4298 *g* Jodsilber.

[1] Den Monomethyläther des Dimethylphloroglucins betreffend ist dies thatsächlich seither geschehen. Siehe C. Bosse, Monatshefte für Chemie, XXI.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C.....	70·42	—	—	70·58
H.....	9·42	—	—	9·24
OC_2H_5 ...	—	54·20	54·39	56·72

Die schlechten Äthoxylzahlen sind nicht auffallend. Es ist schon lange bekannt, dass die Zeisel'sche Methode bei hochäthoxylierten Körpern der Phloroglucinreihe keine sehr scharfen Zahlen gibt, ohne dass aber der Grund dieser Erscheinung aufgeklärt wäre. Deswegen sah sich auch seinerzeit J. Pollak,[1] als er den Diäthyläther des Phloroglucins darstellte, genöthigt, sich mit einem Minus von 2% an Äthoxyl zufrieden zu geben. Warum bei dem Diäther so auffallend gute Resultate erzielt wurden, konnte natürlich auch nicht festgestellt werden. Trotzdem aber der beim Triäthyläther gefundene Äthoxylgehalt mit dem theoretischen um 2·5% differiert, ist die Analyse bei dem in unserem Falle statthabenden großen Unterschiede zwischen Di- und Triäther als Gruppenbestimmung ganz eindeutig. Wir können also dem vorliegenden Körper ohne alle Bedenken die Constitution eines wahren Triäthers des Dimethylphloroglucins zuschreiben.

Ob die im vorstehenden geschilderte Ätherificierbarkeit des Dimethylphloroglucins durch Äthylalkohol auch gegen Methylalkohol dieselbe ist und ob man die entsprechende Reihe der Methylkörper wird erhalten können, muss unentschieden bleiben. Doch wie immer die diesbezüglichen Untersuchungen ausfallen werden, an den experimentell gefundenen Thatsachen und den daran geknüpften theoretischen Erörterungen können sie nichts ändern.

Ätherificierung des Trimethylphloroglucins.

Dadurch, dass sich ein echter Diäther des Dimethylphloroglucins darstellbar zeigte, mussten auch die Angaben über

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 745.

Digitized by Google

die Ätherificierbarkeit des Trimethylphloroglucins unsicher erscheinen und daher einer Controle unterzogen werden.

Das Trimethylphloroglucin wurde also mit Alkohol und Salzsäure so behandelt, wie beim Dimethylphloroglucin beschrieben wurde. Das Reactionsproduct wurde nach der üblichen Methode aufgearbeitet und dann wiederholt einer fractionierten Krystallisation unterworfen, ohne dass es gelang, zwei Körper zu isolieren. Erst als alle aus der verdünnt alkoholischen Lösung erhaltenen Krystallfractionen vereinigt zur weiteren Reinigung in Chloroform gelöst werden sollten, gelang die Abscheidung einer geringen Menge eines zweiten Körpers, welcher jedoch nicht der gesuchte Diäther, sondern unverändertes Trimethylphloroglucin war. Es war nämlich nicht die gesammte Substanzmenge in Chloroform löslich; vielmehr hinterblieb trotz anhaltenden Kochens ein Product, welches sich bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure äthoxylfrei erwies und durch den Schmelzpunkt als Trimethylphloroglucin erkannt wurde.

Der Monoäthyläther des Trimethylphloroglucins wurde aus Chloroform als weißes krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkte 130° (uncorr.) erhalten. Die Zusammensetzung wurde durch folgende Analysen ermittelt.

I. 0·2053 *g* Substanz gaben 0·5051 *g* Kohlensäure und 0·1556 *g* Wasser.
II. 0·2135 *g* Substanz gaben 0·2489 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	67·10	—	67·35
H	8·42	—	8·17
OC_2H_5	—	22·32	22·96

Bromierung des Trimethylphloroglucinmonoäthyläthers.

Da Rohm[1] vor ganz kurzer Zeit gefunden hat, dass der einzige bis dahin bekannte Äther des Trimethylphloroglucins,

[1] Monatshefte für Chemie, XXI, 498.

Digitized by Google

der Monomethyläther, gegen Brom schon in der Kälte unter Abspaltung von Methoxyl reagiert, schien es von Interesse, das Verhalten des Monoäthyläthers nach dieser Richtung zu prüfen. In der That spaltet auch dieser Äthoxyl ab und gibt ein Bromproduct, welches mit Jodwasserstoffsäure kein Jodalkyl bildet. Der Körper wurde nach dem Aussehen seiner Krystalle aus essigsaurer und absolutalkoholischer Lösung, sowie am Schmelzpunkte, der constant bei 88° lag, als das von Böhm und Rohm dargestellte Bromproduct des Trimethylphloroglucins erkannt.

Dargestellt und gereinigt wurde das Product so, wie es Rohm beim Monomethyläther beschrieben hat. Die Frage nach dem Mechanismus der Reaction muss vorläufig auch hier offen bleiben.

Digitized by Google

Studien über die Alkyläther der Phloroglucine.

IV. Abhandlung:

Über den Trimethyläther des Phloroglucins

von

J. Herzig und **H. Kaserer.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

Die echten Äther des Phloroglucins sind bis jetzt wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen verschiedener Autoren gewesen. Dabei waren immer bei der Behandlung von Phloroglucin mit den Alkoholen und Salzsäure höchstens nur die entsprechenden Diäther erhalten worden, und es schien daher ein principieller Unterschied in der Reactionsfähigkeit der dritten Hydroxylgruppe gegen die beiden anderen vorzuliegen.

Dieser Unterschied zeigt sich auch nach einer Beobachtung des Herrn Dr. Wenzel[1] ganz deutlich bei der Neutralisation. Arbeitet man mit concentrierter Natron- oder Kalilauge (vier- bis fünfmal normal) und Phenolphtaleïn als Indicator, so kann man eine Neutralisation ganz gut bei einem Verbrauche von zwei Äquivalenten Lauge beobachten. Ist das Alkali verdünnter, dann geht der Neutralisationspunkt zurück und nähert sich dem Verbrauche eines Molecüls Kali- oder Natronlauge.

Auch die Neutralisationswärmen, die man beim Dinatrium-, respective Trinatriumphloroglucin beobachten konnte, und die

[1] Privatmittheilung.

Digitized by Google

von Berthelot und Werner[1] zuerst bestimmt wurden, stehen mit den oben erwähnten Thatsachen in vollkommener Übereinstimmung.

Wenn nun aber auch eine Abschwächung der freien Hydroxylgruppe mit der zunehmenden Zahl der alkylierten Reste sichergestellt war, so wäre damit wohl nur die relativ schwierige Alkylierbarkeit der dritten Hydroxylgruppe zu erklären. Das bisher in der Literatur constatierte, absolut verschiedene Verhalten bedürfte also jedenfalls noch einer besseren Begründung.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass der Grund hiefür möglicherweise in der leichten Verseifbarkeit der dritten Alkoxylgruppe zu suchen wäre, wurde der Phloroglucintrimethyläther mit Methylalkohol und Salzsäure energisch behandelt. Dabei hat es sich gezeigt, dass der Äther bei dieser Einwirkung sich nicht veränderte und hauptsächlich, dass sich gar kein alkalilösliches Product gebildet hat.

Weitere Versuche haben nun aber erwiesen, dass der fragliche principielle Unterschied gar nicht besteht, dass man vielmehr unter Umständen aus Phloroglucin bei der Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure den Trimethyläther direct erhalten kann.

---

40 *g* reines, anhaltend bei 100° getrocknetes Phloroglucin wurden in 300 *g* Methylalkohol gelöst und in die Lösung getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit wurde sodann im Wasserbade solange zum Sieden erwärmt, bis der größte Theil der Salzsäure entwichen war, worauf die weitere Erwärmung eingestellt und in die noch heiße Flüssigkeit neuerlich Salzsäuregas eingeleitet wurde. Die Abkühlung gieng, da das Wasserbad nicht entfernt wurde, sehr langsam vor sich. Nach neuerlicher völliger Sättigung wurden Methylalkohol und Salzsäure auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rest des Alkohols, der Salzsäure und das bei der Reaction gebildete Wasser wurden im luftverdünnten

[1] Compt. rend., 100, 586.

Digitized by Google

Raume abdestilliert. Dabei zeigten sich in der Vorlage Spuren eines festen, weißen, in Wasser unlöslichen Körpers. Um mehr von diesem Körper zu gewinnen, wurde der Rückstand der Destillation im Wasserdampfstrome unterworfen, wobei in kurzer Zeit eine kleine Menge eines in Wasser unlöslichen, festen, weißen Körpers übergieng. Der Körper zeigte den Schmelzpunkt 49 bis 51° (im geschlossenen Röhrchen) und war in Alkalien unlöslich. Nach dem Ausäthern aus alkoholischer Kalilauge und dem Verdunsten des Äthers wurde der Schmelzpunkt 50 bis 52° gefunden.

Schmelzpunkt, Alkaliunlöslichkeit und Krystallform legten die Vermuthung nahe, dass der vorliegende Körper der Trimethyläther des Phloroglucins sei, welche Vermuthung durch eine Methoxylbestimmung bestätigt wurde.

0·1619 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·6823 *g* Jodsilber, entsprechend 55·59% OCH_3.
Berechnet für $C_6H_8(OCH_3)_3$ 55·35%.

Wegen des unerwarteten Resultates wurde der Versuch mit 17 *g* ganz reinem Phloroglucin wiederholt; das Ergebnis war ungeändert. Im ganzen lieferten 40 *g* Phloroglucin 1·1 *g* reinen umkrystallisierten Trimethyläther.

Aber auch bei sehr gelindem Erwärmen der Lösung nach der Sättigung mit Salzsäure bildet sich Trimethyläther in Spuren. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man nach dem Abdestillieren der Salzsäure, des Methylalkohols und des Wassers im Vacuum das Destillat mit viel Wasser verdünnt. Nach Stunden zeigt sich eine von feinen weißen Flöckchen hervorgerufene Trübung. Des öfteren haben wir auch schon früher nach dem Abdestillieren im Kühlrohre einen weißen krystallinischen Beschlag gefunden, ohne dass wir damals eine befriedigende Erklärung für diese Erscheinung finden konnten. Die Menge des gebildeten Trimethyläthers hängt ganz wesentlich von dem Grade der Erwärmung der Lösung ab, und sie konnte bisher umso leichter übersehen werden, als der Trimethyläther ein sogar mit Ätherdämpfen flüchtiger Körper ist.

Bei den nach der vorbeschriebenen Methode ausgeführten Esterificationen war die Ausbeute an Mono- und besonders

Digitized by Google

Dimethyläther eine sehr schlechte; diese Methode ist daher zu Zwecken der Darstellung der Phloroglucinäther keineswegs zu empfehlen. Erwähnt sei noch, dass im Gegensatze zum Diäthyläther der Dimethyläther bei 100° mit Wasserdampf nicht flüchtig ist.

Ob bei der Behandlung von Phloroglucin mit Salzsäure in äthylalkoholischer Lösung ebenfalls neben Mono- und Di- auch Spuren von Triäthyläther entstehen, hatten wir zu studieren keine Gelegenheit; es ist dies jedoch sehr wahrscheinlich.

Digitized by Google

Über einige Derivate des Brenzcatechins

von

Oscar Wisinger.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

Angesichts des Umstandes, dass die physiologische Wirkung mancher Arzneimittel durch den Eintritt einer Methoxyl- oder Äthoxylgruppe oder eine Alkylgruppe allein in mannigfacher Weise variiert wird, schien es von großem Interesse, derartige Substitutionsproducte des Phenacetins zu studieren und einen Weg zur Darstellung derselben zu finden. Über die zu diesem Ende führenden Versuche sei im nachstehenden berichtet, obwohl die physiologische Untersuchung am Thiere kein befriedigendes Resultat lieferte.

Als Ausgangsmaterial gelangte das käufliche Guajacol und Guäthol zur Verwendung, und wurde zunächst aus dem ersteren der Methyläthyläther des Brenzcatechins gewonnen. Derselbe ist nach Tiemann und Koppe[1] folgendermaßen dargestellt worden:

1 Molecül Guajacol wurde in äthylalkoholischer Lösung mit 1 Molecül Kalihydrat versetzt und durch 6 Stunden mit etwas mehr als 1 Molecül Jodäthyl am Rückflusse digeriert. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser bis zur Lösung des gebildeten Jodkalis verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und schließlich eventuell unverändert gebliebenes Guajacol durch alkoholisches Kali entfernt. Das beim Abdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wird im Vacuum getrocknet und destilliert. Übereinstimmend mit den Angaben

[1] B., XIX, 2017.

Digitized by Google

von Tiemann und Koppe wurde es als farblose, stark lichtbrechende, aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 213° erhalten. Aus 50 *g* Guajacol wurden 59 *g* Methyläthyläther erhalten, d. i. 96% der theoretischen Ausbeute.

Das Diäthylbrenzcatechin ist bisher nur von Kölle[1] durch Destillation von Diäthylprotocatechusäure mit Kalk und von Herzig und Zeisel[2] durch Alkylierung von Brenzcatechin dargestellt worden. Letztere Autoren haben den Äther sehr schön krystallisiert (Schmelzpunkt 43 bis 45°) erhalten, während Kölle ihn als flüssig beschreibt.

In unserem Falle wurde der Diäthyläther aus dem neuestens technisch gewonnenen Äthyläther des Brenzcatechins, dem Guäthol, dargestellt. Die Alkylierung wurde genau nach der beim Methyläthyläther angewendeten Methode durchgeführt, und zeigte der Äther ebenfalls schöne Krystallisation und den von Herzig und Zeisel gefundenen Schmelzpunkt. Aus 50 *g* Guäthol wurden 57 *g* Diäthyläther gewonnen, d. i. 95% der theoretischen Ausbeute.

Mononitrobrenzcatechindiäthyläther.

Zur Darstellung des Mononitroproductes des Diäthyläthers wurde die Nitrierung in Eisessigverdünnung als passendster Weg gewählt. Und zwar wurden 50 *g* des sorgfältig getrockneten Äthers mit der vier- bis fünffachen Menge Eisessig versetzt und die zur Einführung einer Nitrogruppe ausreichende Menge 75-procentiger Salpetersäure, mit der drei- bis vierfachen Menge Eisessig verdünnt, unter Umschütteln zugesetzt. Der Eintritt der Reaction ist an der heftigen Erwärmung und dem Auftreten einer tief dunkelrothen Färbung kenntlich. Man beobachtet nun an möglichst rasch in Wasser gegossenen Proben der Mischung, ob eine ölige oder krystallinische Fällung entsteht. Im ersteren Falle ist noch einige Secunden unter Umschütteln zuzuwarten, im letzteren Falle sofort der ganze Inhalt des Kolbens unter Umrühren in ein mit 4 bis 5 *l* Wasser gefülltes Becherglas zu gießen. Bei zu langem Warten läuft

---

[1] A., 159, 246.

[2] Monatshefte für Chemie, X, 152.

Digitized by Google

man Gefahr, dass das Product verharzt; bei zu frühem Eingießen hingegen, dass eine ölige Ausscheidung erfolgt. Hat sich der krystallinische Niederschlag zu großen Flocken zusammengeballt und die Flüssigkeit geklärt, so saugt man ab und krystallisiert das Rohproduct aus 95-procentigem Alkohol um. Der Nitrokörper scheidet sich in schönen hellgelben Nadeln ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren den constanten Schmelzpunkt 73 bis 75° besaßen.

I. 0·2073 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4348 *g* Kohlensäure und 0·1147 *g* Wasser.

II. 0·2002 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4168 *g* Kohlensäure und 0·1122 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3.NO_2.(OC_2H_5)_2$
	I	II	
C	57·2	56·78	56·87
H	6·15	6·22	6·16

50 *g* Diäthyläther gaben 59 *g* Nitrokörper, d. i. 92% der theoretischen Ausbeute.

Während diese Arbeit im Gange war, wurden die Versuche von Cousin[1] über nitrierte Guajacole publiciert, wobei ein Mononitroguajacol von unbekannter Stellung dargestellt wurde.

α- und β-Mononitrobrenzcatechinmethyläthyläther.

Die Nitrierung des Methyläthyläthers wurde auf genau gleiche Weise ausgeführt, und die Reaction zeigte denselben Verlauf. Nur beobachtete man in diesem Falle das Auftreten zweier stellungsisomerer Nitrokörper, die durch den Schmelzpunkt unterschieden waren und durch fractionierte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden konnten. Die β-Verbindung krystallisierte bei Anwendung von viel Alkohol zuerst aus und zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren den constanten Schmelzpunkt 100 bis 102°. Lange, hellgelbe, durchsichtige Nadeln.

---

[1] Chem. Centralblatt, 1899, I, 878.

Digitized by Google

I. 0·2115 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4238 *g* Kohlensäure und 0·1030 *g* Wasser.

II. 0·3154 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben bei 20·0° und 752·5 *mm* Druck 20·1 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3.NO_2.OCH_3.OC_2H_5$
	I	II	
C	54·65	—	54·80
H	5·41	—	5·58
N	—	7·21	7·10

Dieser in Alkohol schwer lösliche Körper entsteht nur in sehr geringer Menge, etwa 10%. Die Hauptmenge (α-Verbindung) des gebildeten Nitrokörpers ist in Alkohol leichter löslich und zeigt den constanten Schmelzpunkt 65 bis 67°. Kleine hellgelbe Nadeln.

I. 0·2023 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben 0·4054 *g* Kohlensäure und 0·1056 *g* Wasser.

II. 0·3837 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben bei 18° und 750·7 *mm* Druck 25 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3.NO_2.OCH_3.OC_2H_5$
	I	II	
C	54·65	—	54·80
H	5·80	—	5·58
N	—	7·43	7·10

Aus 50 *g* Äther wurden 5 *g* des höher schmelzenden und 48 *g* des niedriger schmelzenden Nitrokörpers gewonnen, d. i. 81% der theoretischen Ausbeute.

Reduction der Nitroderivate.

Je 30 *g* der erwähnten Nitrokörper wurden mit ungefähr 50 *g* concentrierter Salzsäure aufgeschlemmt und allmählich 60 *g* Zinn zugesetzt unter fortwährendem Umschütteln und Kühlen. Nach Verlauf von zwei bis drei Stunden ist der anfänglich gelbe Nitrokörper vollständig in eine homogene

Digitized by Google

weiße Masse übergegangen. Das Ende der Reduction ist daran kenntlich, dass eine herausgenommene Probe vollständig in Wasser löslich ist, und somit keinen unveränderten Nitrokörper mehr enthält. Die ganze Masse wird nunmehr in der nöthigen Menge Wasser gelöst, die Flüssigkeit vom überschüssigen Zinn abfiltriert und zur Entfernung der Salzsäure im Vacuum eingedampft. Das zurückbleibende Zinndoppelsalz wird in viel Wasser gelöst und das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert und sorgfältig gewaschen, die Flüssigkeit neuerdings im Vacuum bis zur Trockene eingedampft. Das zurückbleibende salzsaure Amidoproduct ist anfänglich weiß, verfärbt sich aber bald bei Luftzutritt. Desgleichen nimmt die anfänglich farblose wässerige Lösung bald eine dunkelviolette Farbe an. Aus 30 *g* Nitrokörper wurden bis zu 25 *g* Chlorhydrat erhalten, d. i. 80% der theoretischen Ausbeute.

Acetylierung der Amidoverbindungen.

Behufs Überführung der Amidokörper in die Acetylderivate wurde das frisch bereitete Chlorhydrat in einem Überschusse von Essigsäureanhydrid unter Erwärmen gelöst, das Anhydrid sodann im Vacuum abdestilliert, bis absolut nichts mehr übergieng, der syrupartige Rückstand keinen Geruch nach Anhydrid mehr zeigte und beim Auskühlen erstarrte. Derselbe wurde nun in Benzol unter Erwärmen gelöst, mit wenig Ligroin versetzt und der Krystallisation überlassen. Auf diesem Wege wurden reine Diacetylproducte erhalten, während bei früheren Versuchen, wo Wasser als Lösungsmittel des Rohproductes verwendet wurde, durch die außerordentlich leicht eintretende Verseifung der Diacetylkörper stets Gemische von Mono- und Diacetylverbindungen entstanden, was zunächst durch sehr unregelmäßige Schmelzpunkte zum Ausdrucke kam. Dank dieser Beobachtung war jedoch gleichzeitig ein Weg gewiesen, um von den leicht darstellbaren Diacetylkörpern zu den verhältnismäßig schwer zugänglichen Monoacetylderivaten durch partielle Rückverseifung zu gelangen. Dies wurde auch thatsächlich durch anhaltendes Kochen der Diacetylproducte des Methyläthyläthers mit Wasser erreicht; beim Diäthylderivate

Digitized by Google

gelang es hingegen nur bei Gegenwart von wenig Calciumcarbonat.

Diacetyl-α-Amidobrenzcatechinmethyläthyläther.

Aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert, zeigt diese Verbindung den constanten Schmelzpunkt 117 bis 119°. Die Analysen lieferten folgende Werte:

I. 0·2503 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·5730 *g* Kohlensäure und 0·1441 *g* Wasser.

II. 0·2009 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4583 *g* Kohlensäure und 0·1184 *g* Wasser.

III. 0·2909 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben bei 15° und 740 *mm* Druck 13·7 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_3.OCH_3.OC_2H_5.N(CH_3.CO)_2$
	I	II	III	
C	62·43	62·43	—	62·15
H	6·39	6·55	—	6·76
N	—	—	5·46	5·58

I. 0·2132 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 16·6 cm^3 $^1/_{10}$ n. Kalilauge.

II. 0·2561 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 20·6 cm^3 $^1/_{10}$ n. Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3.OCH_3.OC_2H_5.N.(CH_3.CO)_2$
	I	II	
CH_3CO	33·48	34·59	34·26

Dieses Diacetylproduct wurde in viel kochendem Wasser gelöst und am Rückflusskühler 24 Stunden gekocht, sodann eingeengt und der Krystallisation überlassen. Kleine weiße Blättchen vom Schmelzpunkte 133 bis 135°.

Die Acetylbestimmung lieferte 24·4% CH_3CO gegen 20·57 für das Monoacetylderivat.

Hiedurch war erwiesen, dass dem Producte noch Diacetylkörper beigemengt war. Nach weiterem Kochen und wieder-

Digitized by Google

holtem Umkrystallisieren aus Wasser wurden schöne, weiße Blättchen vom Schmelzpunkte 136 bis 138° erhalten.

I. 0·1803 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 8·9 *cm*³ $^1/_{10}$ n. Kalilauge.

II. 0·1779 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 8·7 *cm*³ $^1/_{10}$ n. Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_3\ OCH_3.OC_2H_5.NH.CH_3.CO$
CH_3CO	21·23	21·03	20·57

Bei neuerlicher Darstellung wurde eine Spur Calciumcarbonat zugesetzt und auch sechs Stunden gekocht, worauf sich dreimaliges Umkrystallisieren aus Wasser als ausreichend erwies, um den obigen Schmelzpunkt 136 bis 138° zu erreichen.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgendes Resultat:

I. 0·1908 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben 0·4410 *g* Kohlensäure und 0·1219 *g* Wasser.

II. 0·4555 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben bei 20·0° und 747·4 *mm* Druck 26·8 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_3.OCH_3.OC_2H_5.NH.CH_3.CO$
C	63·03	—	63·16
H	7·10	—	7·22
N	—	6·61	6·70

Diacetyl-β-Amidobrenzcatechinmethyläthyläther.

Der isomere, bei 100 bis 102° schmelzende Nitrokörper ist ebenfalls in das Amidoproduct und dieses sodann auf die gleiche Weise in das Diacetylproduct übergeführt worden. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol wurden kleine weiße Krystalle vom Schmelzpunkte 135 bis 137° erhalten.

I. 0·2170 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4934 *g* Kohlensäure und 0·1357 *g* Wasser.

Digitized by Google

II. 0·2315 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 18·4 *cm*³ $^1/_{10}$ n. Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3.OCH_3.OC_2H_5.N(CH_3CO)_2$
	I	II	
C	62·01	—	62·15
H	6·95	—	6·76
CH_3CO	—	34·17	34·26

Durch sechsstündiges Kochen mit Wasser unter Zusatz von Calciumcarbonat und nach dreimaligem Umkrystallisieren wurde das Monoacetylproduct in prachtvollen silberglänzenden Blättchen erhalten, und zeigte dasselbe den constanten Schmelzpunkt 142 bis 143°.

Diacetylamidobrenzcatechindiäthyläther.

In der bereits erwähnten Weise dargestellt, krystallisiert dieser Körper in großen durchsichtigen Blättchen von glimmerartigem Glanze und dem constanten scharfen Schmelzpunkte 120 und 121°.

Die Analysen lieferten folgende Werthe:

I. 0·2245 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·5209 *g* Kohlensäure und 0·1347 *g* Wasser.

II. 0·2056 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4768 *g* Kohlensäure und 0·1343 *g* Wasser.

III. 0·2324 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben bei 14° und 746 *mm* Druck 11 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)_2N(CH_3.CO)_2$
	I	II	III	
C	63·28	63·24	—	63·39
H	6·66	7·21	—	7·16
N	—	—	5·55	5·28

I. 0·1937 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 14·3 *cm*³ $^1/_{10}$ n. Kalilauge.

Digitized by Google

II. 0·2012 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 15·2 *cm*³ $^1/_{10}$ n. Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)_2N(CH_3CO)_2$
	I	II	
CH_3CO	31·74	32·49	32·45

Das Monoacetylderivat erhält man in Form schöner, weißer, durchsichtiger Blättchen vom constanten Schmelzpunkte 125 bis 126°.

Die Analysen lieferten folgende Daten:

I. 0·2553 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 11·5 *cm*³ $^1/_{10}$ n. Kalilauge.

II. 0·2505 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten nach Zeisel 0·5172 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH.CH_3CO$
	I	II	
CH_3CO	19·37	—	19·28
OC_2H_5	—	39·57	40·34

Stellungsnachweis.

Der Umstand, dass in beiden Fällen die Nitrierung, unter denselben Bedingungen eingeleitet, ganz gleichartig verläuft, gestattet den Schluss, dass die Nitrogruppe bei beiden Äthern an dieselbe Stelle tritt; und die Isomerie beim Methyläthyläther ist wohl nur durch die verschiedene Stellung der Nitrogruppe zum Methoxyl-, respective Äthoxylrest zu erklären. Es wäre daher als mögliche Stellung für den Eintritt der Nitrogruppe nur 3 und 6 oder 4 und 5 anzunehmen, d. h. sie tritt zu den vorhandenen Substituenten entweder in die Ortho- oder in die Metastellung. Die Constitution der ganzen Körperreihe ist demnach entweder eine vicinale oder eine asymmetrische, und

Digitized by Google

der Stellungsnachweis ist geliefert, wenn es durch Eliminierung der Nitrogruppe und Ersatz derselben durch die Hydroxylgruppe gelingt, zu dem vicinalen (Pyrogallol) oder asymmetrischen (Oxyhydrochinon) Typus des Trioxybenzols zu gelangen. Da vom Pyrogallol und Oxyhydrochinon die Triäthyläther, von ersterem auch der Diäthyläther bekannt sind, so konnte durch Überführung des Nitroproductes in einen dieser Äther bekannter Stellung die Constitution des Körpers selbst aufgeklärt werden. Aus diesem Grunde wurden die nachfolgenden Versuche nur mit dem Nitroderivate des Diäthyläthers ausgeführt.

Da das salzsaure Amidoproduct sich zur Diazotierung als wenig geeignet erwies (schon infolge seiner geringen Haltbarkeit), so wurde dasselbe zunächst in das Sulfat übergeführt. Dabei musste vor allem darauf Bedacht genommen werden, die außerordentlich empfindliche freie Base möglichst vor Oxydation zu schützen; nach zahlreichen Versuchen hat sich der nachfolgende Weg als der sicherste und in Bezug auf Ausbeute beste erwiesen.

30 *g* frisch bereitetes Chlorhydrat wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung in der Schüttelflasche mit Äther überschichtet, hierauf die zur Freimachung der Base genau berechnete Menge verdünnter Kalilauge langsam unter Umschütteln zugesetzt. Die freie Base fällt in weißen Flocken aus der wässerigen Lösung aus, löst sich aber beim Durchschütteln sofort in Äther, der dann sorgfältig von der wässerigen Flüssigkeit getrennt wird. Zu der ätherischen Lösung der Base wird nun tropfenweise concentrierte Schwefelsäure unter Umschütteln so lange zugesetzt, bis keine Fällung mehr beobachtet wurde. Der schön weiße, voluminöse Niederschlag wird nun sofort von der ätherischen Lauge abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Aus 30 *g* Chlorhydrat wurden auf diese Art bis zu 28 *g* Sulfat gewonnen, d. i. 73% der theoretischen Ausbeute.

Die Zersetzung des auf gewöhnliche Weise dargestellten Diazokörpers bereitete nun mannigfache Schwierigkeiten. Die Versuche, die Zersetzung durch einfaches Aufkochen der Lösung mit Wasser, durch Zutropfenlassen zu siedendem Wasser und

Digitized by Google

Destillation mit Wasserdampf, schließlich selbst bei Gegenwart von frisch bereitetem Kupferpulver, herbeizuführen, ergaben sämmtlich ein negatives Resultat. Endlich wurde ein Versuch gemacht, das neuestens in der Technik zur Darstellung von Guajacol aus Orthoanisidin verwendete Kalle'sche Patentverfahren,[1] wonach trockenes Glaubersalz und concentrierte (2 : 1) Schwefelsäure bei 135 bis 145° zugegen sind, auf den vorliegenden Fall anzuwenden.

9 *g* Sulfat wurden in 26 cm^3 Wasser gelöst, unter Zusatz von 9 *g* 50-procentiger Schwefelsäure, in Eis gekühlt und langsam mit einer Lösung von 2·2 *g* Natriumnitrit in 6 cm^3 Wasser diazotiert und 3 bis 4 Stunden in der Kälte stehen gelassen.

Dann wurde die Lösung durch einen Tropftrichter langsam in eine große Retorte eintropfen gelassen, in der ein Gemisch von 100 *g* entwässertem Glaubersalz und 135 *g* concentrierter Schwefelsäure mit 75 *g* Wasser sich befand. Diese Retorte wurde im Ölbade erwärmt, bis innen eine Temperatur von 135 bis 145° herrschte, und dann Wasserdampf durchgeleitet. So wird jeder einfallende Tropfen der Diazolösung sofort zersetzt und der gebildete Phenoläther von den Wasserdämpfen übergeführt. In die Vorlage war ein gelb gefärbtes Öl übergegangen, allerdings in sehr geringer Menge, das dann in Äther aufgenommen wurde, und nach dem Abdunsten desselben langsam zu schönen, kleinen, weißen Nadeln erstarrte. Zur Reinigung wurde dasselbe im Vacuum destilliert (200 bis 220° bei 15 *mm* Druck) und zeigten die Krystalle nach dem Umkrystallisieren sowohl aus Benzol, als auch aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 65 bis 67°.

Die Analysen lieferten folgende Werte:

I. 0·1461 *g* im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknete Substanz ergaben 0·3538 *g* Kohlensäure und 0·1062 *g* Wasser.

II. 0·1586 *g* im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknete Substanz ergaben nach Zeisel 0·4071 *g* Jodsilber.

[1] Kalle & Co., Biebrich am Rhein. Friedländer, Theerfarbenfabrication, S. 124.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)_2OH$
	I	II	
C	66·04	—	65·93
H	8·07	—	7·69
OC_2H_5	—	49·31	49·45

Dadurch war der Körper als Trioxybenzoldiäthyläther ausreichend identificiert und konnte derselbe sonach nur Diäthylpyrogallol- oder Diäthyloxyhydrochinonäther sein. Der erstere ist aus den Arbeiten von Benedict[1] und Hofmann[2] bekannt, und hat Hofmann für denselben durch die Cedriretreaction nachgewiesen, dass er die Äthoxylgruppen in vicinaler Stellung enthält. Dieser Äther wäre also nach Hofmann an dem Schmelzpunkte (79°) und an der auch mit geringen Mengen ausführbaren Coerulignonreaction leicht kenntlich. Es wurde versucht, diese letztere genau nach den Angaben von Hofmann auszuführen, jedoch mit negativem Resultate. So wäre aus dem Ausbleiben der Kriterien des Pyrogalloldiäthers (Schmelzpunkt und Cedriretreaction) mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass man es in diesem Falle mit dem bisher noch nicht dargestellten Oxyhydrochinondiäther zu thun habe. Da sowohl der Pyrogalloltriäther (Hofmann), als auch der Oxyhydrochinontriäther (Will, Pukall;[3] Will, Albrecht[4]) bekannt und durch den Schmelzpunkt unterschieden sind, wurde versucht, aus dem vorliegenden Diäther den Triäther zu gewinnen.

Die zur Verfügung gestandene Substanzmenge (ungefähr 1 *g*) wurde in Alkohol gelöst, mit einem Überschusse von alkoholischem Kali versetzt und durch sechs Stunden am Rückflusse mit einem Überschusse von Jodäthyl digeriert. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung bis

[1] B., IX, 125.
[2] B., XI, 798.
[3] B., XX, 1133.
[4] B., XVII, 2108.

Digitized by Google

zur Entfernung von allem kalilöslichen Diäther mit Kali geschüttelt und der Äther abgedunstet. Das zurückgebliebene Öl erstarrte, und die Krystallmasse zeigte den Schmelzpunkt 32 bis 33°. Da nun der Oxyhydrochinontriäther den Schmelzpunkt 34° besitzt (Will), so wäre wohl die Identität festgestellt, wenn nicht das geringe Intervall gegenüber dem Schmelzpunkte des Pyrogalloltriäthers (39°, Hofmann) einen Zweifel als berechtigt erscheinen ließe.

Um dieses Bedenken zu entkräften, wurde versucht, von dem vorliegenden Triäther zu dem Bromproducte zu gelangen, welches neuestens im hiesigen Laboratorium von Herrn Brezina[1] dargestellt wurde. Dasselbe wurde durch Bromieren des Oxyhydrochinontriäthers in ätherischer Lösung gewonnen und besaß den Schmelzpunkt 50 bis 52° und die Zusammensetzung eines Monobromderivates.

Zu diesem Behufe wurde genau nach den Angaben Brezinas die vorhandene Menge Triäther in Äther gelöst und tropfenweise die für Einführung von einem Bromatom ausreichende Menge Brom zugesetzt, ein eventueller Überschuss durch Schütteln mit schwefliger Säure entfernt, der Äther mit Wasser gewaschen und verdunstet. Das zurückgebliebene Öl erstarrte zu einer Krystallmasse, die sich aus Alkohol gut umkrystallisieren ließ und thatsächlich den von Brezina gefundenen Schmelzpunkt von 51 bis 52° besaß.

0·1877 *g* im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten nach Zeisel 0·4559 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

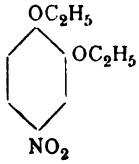
	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2.Br.(OC_2H_5)_3$
OC_2H_5....	46·66	46·71

Hiedurch ist bewiesen, dass die ganze Körperreihe nach dem asymmetrischen Typus constituiert ist, und dass die Nitrogruppe zu den vorhandenen Substituenten in die Metastellung

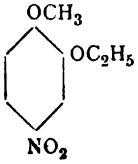
[1] Diese Beobachtung soll nächstens in einer größeren Arbeit publiciert werden.

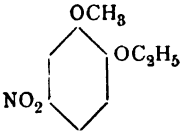
Digitized by Google

getreten ist. Es ergibt sich demnach für den Nitrokörper des Diäthyläthers folgendes Schema:



und für die beiden isomeren Nitrokörper des Methyläthyläthers:





Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, Herrn Prof. Herzig für all seine Mühe, Freundlichkeit und Umsicht herzlichst zu danken, mit der er diese Arbeit geleitet hat.

Digitized by Google

Über den Stellungsnachweis im Monomethyläther des Dimethylphloroglucins

von

Carl Bosse.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1900.)

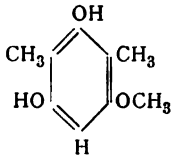
Mit Rücksicht auf einige bei der Ätherification der Homologen des Phloroglucins beobachtete Thatsachen war die Bestimmung der Stellung der Methylgruppen in den Äthern des Mono- und Dimethylphloroglucins von ganz besonderem theoretischen Interesse. Den Monomethyläther des Methylphloroglucins betreffend, hat bereits Konya[1] Wahrscheinlichkeitsbeweise für seine Constitution als 2-Methyl-5-Methoxy-1, 3-Phendiol erbracht. Vorliegende Arbeit wurde in der Absicht ausgeführt, die Stellung der Methoxylgruppe in dem von Weidel und Wenzel[2] hergestellten Dimethylphloroglucinmonomethyläther festzustellen. Zu diesem Behufe wurde der erwähnte Äther mit Amylnitrit in das Isonitrosoderivat übergeführt und dieses durch Reduction mit Zinnchlorür in einen Amidokörper umgewandelt, der bei der Oxydation mit Eisenchlorid ein Chinon gab. Dieses so erhaltene Chinon konnte als Grundlage für die Bestimmung der Constitution des Ausgangsproductes verwendet werden. Da nämlich infolge des symmetrischen Baues des Dimethylphloroglucins die Methoxylgruppe entweder in asymmetrischer (I.) oder in vicinaler (II.) Stellung zu den beiden Methylgruppen sich befinden könnte,

[1] Monatshefte für Chemie, XXI, 422.

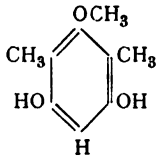
[2] Monatshefte für Chemie, XIX, 236.

Digitized by Google

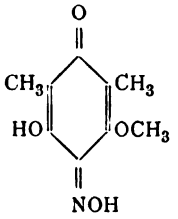
wäre der Ort des Eintrittes der Isonitrosogruppe im ersten Falle in *p*-Stellung zu einem Hydroxyl (III.), im zweiten zum Methoxyl (IV.):



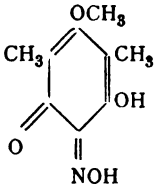
I.



II.



III.

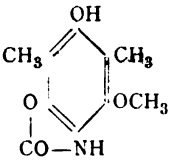


IV.

Durch die ohne Entmethoxylierung erfolgte Bildung eines Chinons (3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon) wurde die Annahme, das Methoxyl befände sich zwischen den beiden Methylgruppen, folglich in *p*-Stellung zum Kernwasserstoffe, hinfällig, es muss also in *o*-Stellung zu einem Methyl, in *p*- zum anderen sich befinden und der Äther ist, der Formel I entsprechend, als 2, 6-Dimethyl-3-Methoxy-1, 5-Dioxybenzol zu betrachten. Der Monomethyläther des Dimethylphloroglucins ist also der erste unter den Äthern der Phloroglucin-Homologen, dessen Constitution nun einwandfrei festgestellt erscheint, da die Beweisführung von Konya trotz ihrer Wahrscheinlichkeit an Stringenz doch manches zu wünschen übrig lässt.

Weiterhin wurde zur näheren Charakterisierung des erwähnten Amidoproductes (3-Methoxy-1, 5-Dioxy-4-Amido-Xylolchlorhydrat) dieses in ein Tetraacetylderivat und, da es nicht nur ein *p*-, sondern auch ein *o*-Amidophenol ist, durch Erhitzen mit Harnstoff in das für ein *o*-Amidophenol charakteristische Carbonylderivat (V) übergeführt:

Digitized by Google



V.

Ferner wurde das Chinon durch Zinnchlorür zum zugehörigen Hydrochinon (1, 4, 5-Trioxy-3-Methoxyxylol) reduciert, welches auch in ein Triacetylderivat übergeführt werden konnte.

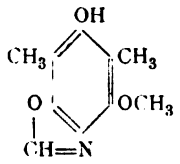
Zur Beantwortung der weiteren Frage, ob das bei der Nitrosierung des Äthers entstehende Product ein Nitroso- oder ein Isonitrosoderivat ist, wurde dasselbe in das Natrium-, respective Silbersalz umgewandelt und diese, ersteres in alkoholischer Lösung, letzteres trocken, mit Jodmethyl in der Wärme behandelt. Der in beiden Fällen entstehende Methyläther gab nun, mit Zinnchlorür reduciert, das bereits aus dem Nitrosokörper dargestellte 3-Methoxy-1, 5-Dioxy-4-Amido-Xylolchlorhydrat.

Die so erhaltene Verbindung wurde, da sie keinen Schmelzpunkt besaß, behufs besserer Identificierung durch Oxydation mit Eisenchlorid in das bereits erwähnte 3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon übergeführt. Dieses Ergebnis zeigt, dass die bei der Methylierung eingeführte Methylgruppe bei der Reduction eliminiert wurde, und es folgt daher consequenterweise, dass dieselbe durch Vermittelung des O an N gebunden war. Der bei der Nitrosierung erhaltene Körper ist also ein Oxim oder zeigt zumindest bei der Esterificierung die Reactionen eines solchen.

Interessant ist noch die beobachtete Bildung eines Methenylderivates, das bei der Behandlung des Natrium-, nicht aber des Silbersalzes mit Jodmethyl in kleinen Mengen neben dem Oximäther entstand. Eine analoge Äthenylverbindung wurde bereits früher beschrieben und es sei bezüglich der Bildung derselben auf die Literatur[1] verwiesen. Mit Rücksicht auf diese Beobachtung kann man für diese Verbindung die Configuration (VI.) in Anspruch nehmen:

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 347.

Digitized by Google



VI.

Ich schreite nunmehr zur Beschreibung der bereits in ihren Resultaten skizzierten Versuche.

3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon-4-Oxim.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde der Monomethyläther des Dimethylphloroglucins verwendet, der genau nach den Angaben von Weidel und Wenzel[1] hergestellt worden war und nach mehrmaliger Vacuumdestillation den Schmelzpunkt 99° (uncorr.) und bei 20 *mm* Druck den Siedepunkt 192° (uncorr.) zeigte. Die Nitrosierung dieses Äthers wurde auf verschiedene Weise versucht, doch ergab nur eine Methode brauchbare Resultate.

1 *g* Dimethylphloroglucinmonomethyläther wurde in 3 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, unter Eiskühlung mit einer concentrierten alkoholischen Lösung von 0·33 *g* Ätzkali und hierauf mit 0·7 *g* Amylnitrit versetzt. Beim Zusatze des Amylnitrits trat sofort intensive Rothfärbung und Erwärmung ein, weshalb dasselbe nur tropfenweise hinzugefügt wurde. Nach einigen Minuten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei, da der vorhandene Alkohol nicht ausreichte, um das gebildete Kalisalz des Oxims zu lösen. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Alkohol im Vacuum über Schwefelsäure abgedunstet, das rothgefärbte Kalisalz in Wasser gelöst und mit kalter, verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich das Oxim in feinen, orange gefärbten Krystallen ausschied. Abgesaugt und aus siedendem Wasser umkrystallisiert, wurde es in röthlichen, verfilzten Nadelbüscheln erhalten. Zuweilen schied es sich auch in röthlichgelben, glänzenden Schüppchen ab. Erfolgte die Zersetzung des Kalisalzes mit Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, so

[1] Monatshefte für Chemie, XIX, 236 ff.

Digitized by Google

wurde das Oxim nicht gelb, sondern roth in körnigen Massen erhalten, die auch beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser wieder rothe, körnige Aggregate ergaben. Über ähnliche Erscheinungen hat schon früher Henrich[1] berichtet. Dieses Verfahren ergab circa 60procentige Ausbeuten. Durch die folgende Modification, die noch den Vortheil der Zeitersparnis bot, ließ sich die Ausbeute auf 90% steigern. Nach dem Nitrosieren und mehrstündigem Stehen wurde das Kalisalz abgesaugt, mit Äther gewaschen, die Mutterlauge mit Äther gefällt, das aus den Laugen gewonnene Salz mit dem zuerst abgesaugten vereint, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt, wobei das Oxim bereits ziemlich rein erhalten wurde (Schmelzpunkt 163° uncorr.). Die Verbesserung der Ausbeute erklärt sich daraus, dass hier der Alkohol, der bei dem ursprünglichen Verfahren auch nach dem Abdunsten im Vacuum immer noch in kleinen Mengen vorhanden war und das Oxim theilweise in Lösung hielt, durch den Äther, in dem das Kalisalz fast ganz unlöslich ist, weggewaschen wurde. Das Oxim ist in Äther, Alkohol und heißem Benzol leicht löslich, löst sich dagegen in kaltem Wasser fast gar nicht, in siedendem nur schwer.

Es schmilzt constant bei 166·5° (uncorr.) unter Entwickelung rothbrauner Dämpfe und kann auf dem Platinblech erhitzt werden, ohne zu verpuffen. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse Zahlen, die mit den für $C_6(CH_3)_2(OCH_3)(OH)(O)(NOH)$ berechneten in Übereinstimmung stehen:

I. 0·2190 *g* Substanz gaben 0·4380 *g* Kohlensäure und 0·1115 *g* Wasser.
II. 0·2860 *g* Substanz gaben 17·4 *cm*³ Stickstoff bei 14° C. und 754·4 *mm* Druck.
III. 0·2400 *g* Substanz gaben 0·2840 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{11}O_4N$
	I	II	III	
C	54·55	—	—	54·82
H	5·64	—	—	5·58
N	—	7·24	—	7·11
OCH_3	—	—	15·62	15·73

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 143 ff.

Digitized by Google

Beim Behandeln des Dimethylphloroglucinmonomethyläthers mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung wurde das Chinonoxim ebenfalls erhalten, jedoch nur in sehr schlechter Ausbeute. Bei der Einwirkung von in concentrierter Salpetersäure gelöster salpetriger Säure bildete sich das Oxim nicht, sondern es entstand eine infolge Materialmangels nicht untersuchte Verbindung.

3-Methoxy-1, 5-Dioxy-4-Amido-Xylolchlorhydrat.

Behufs Reduction des Oxims wurden 5 *g* desselben, in 50 *cm*³ Alkohol gelöst, mit circa der $1^1/_2$fachen berechneten Menge Zinnchlorür in salzsaurer Lösung versetzt. Beim Hinzufügen der ersten Antheile Zinnchlorürlösung färbte sich die röthliche Flüssigkeit unter Selbsterwärmung dunkler, dann wurde die Färbung immer lichter, bis lichtgelb. Die so erhaltene Lösung von Zinndoppelsalz wurde zur Entfernung der Salzsäure im Vacuum abgedampft, der Trockenrückstand in viel Wasser gelöst, das Zinn daraus mit Schwefelwasserstoff gefällt und filtriert. Die klare Lösung wurde im Kohlensäurestrome abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und nach Zugabe von Salzsäure im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk krystallisieren gelassen. Die ausgeschiedenen weißen, seideglänzenden Krystallnadeln wurden abgesaugt, im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknet und zur Analyse verwendet, während die Laugen zur Weiterverarbeitung noch eindunsten gelassen wurden. Die Ausbeute betrug circa 75% der Theorie.

Die Analysen gaben Zahlen, die mit den für $C_6(CH_3)_2 . (OCH_3)(OH)_2NH_2HCl$ berechneten in Einklang stehen:

I. 0·2155 *g* Substanz gaben 0·3875 *g* Kohlensäure und 0·1240 *g* Wasser.
II. 0·2080 *g* Substanz gaben 0·1350 *g* Chlorsilber.
III. 0·2170 *g* Substanz gaben 0·2280 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{14}O_3NCl$
	I	II	III	
C	49·04	—	—	49·20
H	6·40	—	—	6·38
Cl	—	16·07	—	16·17
OCH_3	—	—	13·87	14·12

Digitized by Google

Zur näheren Charakterisierung des Amidoproductes wurde sein Tetraacetylderivat durch Kochen des Chlorhydrates mit ungefähr der fünfzehnfachen Menge Essigsäureanhydrid dargestellt. Als sich im Verlaufe einer Viertelstunde noch nicht alles gelöst hatte, wurde sehr wenig entwässertes Natriumacetat hinzugefügt und noch eine halbe Stunde weiter gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, in dem sich mit der Zeit eine feste Krystallmasse ausschied. Die gelbweiß gefärbten Brocken gaben, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße, mattglänzende Blättchen vom constanten Schmelzpunkte 137° (uncorr.). Die Ausbeute betrug etwa 60%. Eine nach der von Wenzel[1] angegebenen Methode ausgeführte Acetylbestimmung gab ein Resultat, das auf ein Tetraacetylderivat von der Formel $C_6(CH_3)_2(OCH_3)(OCH_3CO)_2N(CH_3CO)_2$ stimmte:

0·2555 *g* Substanz gaben Essigsäure, welche 29·05 *cm*³ $^1/_{10}$ n. Kalilauge neutralisierte, entsprechend 0·1250 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{21}O_7N$
CH_3CO ...	48·89	49·00

Durch Oxydation wurde aus dem Amidokörper das

3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon

gewonnen. Zu diesem Zwecke wurden 3 *g* Amidochlorhydrat in möglichst wenig Wasser in der Wärme gelöst und zu der auf 80° erwärmten Lösung 45 *cm*³ einer Lösung von 10 *g* frisch sublimiertem Eisenchlorid in 100 *cm*³ Wasser zufließen gelassen. An der Eintrittsstelle der Tropfen trat eine dunkelviolette Färbung auf, die sich dann der ganzen Flüssigkeit mittheilte; darauf erfolgte plötzlich eine starke Abscheidung röthlicher Krystallnadeln, die sich ständig vermehrten, bis die Flüssigkeit sich schließlich aufhellte und ein einfallender Tropfen Eisenchloridlösung keine Farbreaction mehr verursachte, worauf der Zusatz

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 658.

Digitized by Google

von Eisenchlorid eingestellt wurde. Die Menge des verbrauchten Eisenchlorids ist der theoretisch erforderlichen fast gleich. Einige Zeit nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde das Oxydationsproduct in Alkohol gelöst und mit Wasser daraus gefällt. In Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Essigäther leicht lösliche, orangefarbene, faserige Nadeln vom Schmelzpunkte 116·5 (constant, uncorr.), die mit concentrierter Schwefelsäure eine intensiv blaue, mit Kalilauge eine intensiv violette Farbenreaction geben und im luftverdünnten Raume etwas flüchtig sind, wie beim Trocknen im Vacuum an der Färbung der vorgelegten Schwefelsäure zu erkennen war. Ausbeute circa 80%.

I. 0·2080 *g* Substanz gaben 0·4515 *g* Kohlensäure und 0·1020 *g* Wasser.
II. 0·1970 *g* Substanz gaben 0·2510 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{10}O_4$
	I.	II.	
C	59·20	—	59·34
H	5·45	—	5·49
OCH_3	—	16·82	17·03

Bei der Reduction lieferte das Chinon das

3-Methoxy-2, 6-Dimethyl-Phentriol.

Das Chinon wurde, in wenig Wasser vertheilt, mit der $1\frac{1}{2}$fachen berechneten Menge Zinnchlorür in salzsaurer Lösung versetzt und erwärmt, wobei Lösung zu einer gelblichen Flüssigkeit eintrat. Diese wurde im Vacuum abdestilliert, um die Salzsäure zu entfernen, der in Wasser gelöste Rückstand durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und das Filtrat neuerdings im Vacuum unter Durchleiten von Kohlensäure eingeengt. Die concentrierte Lösung wird im Kohlensäurestrome erkalten gelassen und zum Abdunsten im Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Nach zwei Tagen war eine reichliche Abscheidung gut ausgebildeter, farbloser Krystalltafeln erfolgt, welche abgesaugt, zwischen Filtrierpapier

Digitized by Google

abgepresst und aus heißem Benzol umkrystallisiert wurden. Der constante Schmelzpunkt lag bei 125° (uncorr.), die Ausbeute betrug 50%.

I. 0·1845 *g* Substanz gaben 0·3965 *g* Kohlensäure und 0·1095 *g* Wasser.
II. 0·1750 *g* Substanz gaben 0·2210 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	58·61	—	58·69
H	6·59	—	6·52
OCH_3	—	16·67	16·85

Über eine Messung der Krystalle, die Herr Hofrath v. Lang vorzunehmen die Güte hatte, theilte derselbe Folgendes mit:

»Die Substanz krystallisiert im monoklinen Systeme mit dem Axenverhältnisse:

$$a : b : c = 0{\cdot}6123 : 1 : 0{\cdot}6230$$
$$\cdot\ ac = 125° 22'.$$

Es wurden die Formen 010, 001, 110, 011, 021 und $\bar{1}11$ beobachtet. Durch das Vorherrschen der Flächen 010 sind die Krystalle plattenförmig, wobei sie in der Richtung der *Z*-Axe verlängert sind«.

Zur besseren Charakterisierung wurde dieses Phentriol durch etwa einstündiges Kochen mit ungefähr der zwölffachen Menge Essigsäureanhydrid in das Triacetylproduct übergeführt.

Das nach dem Abdestillieren des Anhydrids im Vacuum zurückbleibende ölige Product erstarrte nach einigen Tagen krystallinisch. Es wurde in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit Wasser zur möglichsten Entfernung des noch vorhandenen Essigsäureanhydrids gewaschen. Beim Abdunsten der Lösung hinterblieben gut ausgebildete Krystalle von gelblicher Farbe, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle rein weiß erhalten wurden. Die Krystalle zeigten den constanten Schmelzpunkt 76° (uncorr.). Das Acetylproduct war in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin löslich.

Digitized by Google

I. 0·2645 *g* Substanz gaben Essigsäure, die 25·2 *cm*³ $^1/_{10}$n. Kalilauge neutralisierte, entsprechend 0·1084 *g* Acetyl.

II. 0·1835 *g* Substanz gaben 0·1380 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{15}H_{18}O_7$
CH_3CO	40·97	—	41·61
OCH_3	—	9·92	10·00

Da das oben beschriebene 3-Methoxy-1,5-Dioxy-4-Amidoxylol nicht nur ein *p*-, sondern auch gleichzeitig ein *o*-Amidophenol ist, konnte es durch Behandeln mit Harnstoff in das

1-Oxy-3-Methoxy-Carbonyl-4-Amido-Xylenol

übergeführt werden. 2 *g* des Amidochlorhydrates wurden, mit etwa dem Doppelten der berechneten Menge (circa 0·5 *g*) Harnstoff gemischt, im Glycerinbade erwärmt. Zwischen 70 und 80° begann die Masse mit röthlicher Färbung zu schmelzen, bei steigender Temperatur wurde sie unter Ammoniakentwickelung und Braunfärbung vollständig flüssig, um dann wieder zu erstarren. Da bei 180° keine Ammoniakentwickelung mehr zu constatieren war, wurde die Masse erkalten gelassen, zerkleinert, in mit Essigsäure versetztem Wasser aufgekocht, abgesaugt und in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung wurde die Substanz mit Wasser gefällt, wobei sie sich in licht-fleischrothen Schuppen abschied, die den constanten Schmelzpunkt 253° bis 254° (uncorr.) zeigten. Die Ausbeute betrug etwa 70%.

I. 0·2020 *g* Substanz gaben 0·4240 *g* Kohlensäure und 0·0965 *g* Wasser.

II. 0·3515 *g* Substanz gaben 19·75 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 12° C. und 751·5 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_{11}O_4N$
C	57·25	—	57·41
H	5·31	—	5·26
N	—	6·66	6·70

Digitized by Google

Das Carbonylderivat wurde in wenig warmem Alkohol gelöst und in der Wärme mit einer wässerigen Eisenchloridlösung versetzt. Dabei trat Abscheidung kohliger Massen ein und es konnte bereits nach Verbrauch von circa 0·6 *g* Eisenchlorid für 0·75 *g* Substanz (es wurde also nur die Hälfte der ursprünglich berechneten Menge verbraucht) in einer Probe die Rhodaneisenreaction beobachtet werden. Das entstandene Product, aus der filtrierten Lösung mit Wasser ausgefällt, ist nach Färbung, Reactionen und Schmelzpunkt mit dem oben beschriebenen 3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon identisch.

Ätherificierung des Oxims.

Zur Darstellung des Oximäthers wurde sowohl das Natrium-, wie das Silbersalz des Oxims mit Jodmethyl behandelt, wobei die Reaction anscheinend nicht in beiden Fällen denselben Verlauf nahm, da aus dem Natriumsalz neben dem Oximäther eine Methenylverbindung entstand, die bei der Esterification des Silbersalzes nicht beobachtet werden konnte.

Im Zusammenhange damit lieferte das Silbersalz den Äther in viel besserer Ausbeute und auf mühelosere Art.

Das Natriumsalz wurde hergestellt, indem 6 cm^3, also etwas weniger als die berechnete Menge, eines aus 6 *g* Natrium und 100 cm^3 absolutem Äthylalkohol bereiteten Natriumalkoholates zu 3 *g* in Alkohol gelöstem Oxim hinzugefügt wurden, worauf der Alkohol im Vacuum über Schwefelsäure eindunsten gelassen wurde. Dabei blieben prachtvoll rubinrothe, sammtartig verwachsene Drusen feiner Nadeln zurück, die zur Reinigung in wenig Alkohol gelöst und mit Äther daraus gefällt wurden.

Das so erhaltene Salz ist in Alkohol und Wasser leicht, in Äther fast gar nicht löslich. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Beim Erhitzen färbte sich das Natriumsalz dunkel, ohne zu schmelzen; auf dem Platinbleche erhitzt, verbrannte es augenblicklich mit gelber Flamme. In reinem Zustande war es gelbroth gefärbt. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0·2985 *g* Substanz gaben 0·0965 *g* Natriumsulfat.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_4NNa$
Na.....	10·45	10·50

Aus dem Natrium- wurde das Silbersalz dargestellt, indem vollkommen reines, in Wasser gelöstes Natriumsalz mit einem geringen Überschusse wässeriger Silbernitratlösung versetzt wurde, wobei ein rothbrauner, nadelförmig krystallisierter Niederschlag ausfiel, der sich sehr schlecht absaugen ließ. Mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gab das Silbersalz, das beim Erhitzen nicht verpuffte und keine Lichtempfindlichkeit aufwies, bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2890 *g* Substanz gaben 0·1025 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_4NAg$
Ag.....	35·47	35·52

Bei der Ätherificierung des Natrium-, respective des Silbersalzes wurde auf folgende Art vorgegangen:

1. Das Natriumsalz wurde, in wenig Alkohol gelöst, mit ungefähr dem Fünffachen der theoretisch erforderlichen Menge Jodmethyl circa zwei Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt und dann der Alkohol und das überschüssige Jodmethyl abdestilliert. Die Reactionsmasse wurde mit Äther und Wasser aufgenommen, mit ein paar Tropfen schwefeliger Säure zur Entfernung des Jods geschüttelt, gewaschen, der Äther abdestilliert und der Rückstand in Alkohol gelöst. Beim Abdunsten des Alkohols im Vacuum über Schwefelsäure blieb das Product in dunkelrothen, mit amorphen Verunreinigungen sehr stark durchsetzten Krystalldrusen zurück. In Alkohol, Äther, Essigäther, Chloroform, Aceton und Eisessig sehr leicht, in Wasser und Benzol sehr wenig löslich, wurde die Substanz aus circa 20procentigem Alkohol nach Aufkochen mit Thierkohle krystallisieren gelassen. Beim Erkalten schieden sich lichtgelbe, verfilzte Nadeln ab, neben denen aber, da das

Digitized by Google

Rohproduct schon bei circa 80° schmolz, auch immer ein Theil ölig ausfiel. Um dies zu verhindern, wurde die Substanz in einem Überschusse von 20procentigem Alkohol gelöst und die erkaltete klare Lösung im Vacuum über Schwefelsäure abgedunstet, wobei sich die Verbindung vollkommen krystallisiert ausschied. Beim weiteren Reinigen der so erhaltenen, bei circa 125° schmelzenden Substanz durch Auflösen in warmem Methylalkohol, gelang es, zwei Körper zu isolieren. Die nach dem ersten Umkrystallisieren abgesaugte lichtgelbe Krystallmasse wurde durch mehrmaliges Waschen mit Methylalkohol zuerst citronengelb, dann weiß und zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, wobei kleine Täfelchen erhalten wurden, den Schmelzpunkt 189·5° (uncorr.), der sich als constant erwies. Dieser Körper ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Methenylderivat, der Formel

$$C_6(CH_3)_2(OCH_3)(OH)N:CH.O$$

entsprechend, mit der das Ergebnis einer Methoxylbestimmung in Einklang steht. Eine Verbrennung konnte leider nicht ausgeführt werden, da das Product nur in sehr geringen Mengen rein zu erhalten war.

0·1625 *g* Substanz gaben 0·1970 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N$
OCH_3	16·00	16·06

Aus den beim Absaugen dieses Methenylderivates erhaltenen Laugen, die den Rest des bei 125° schmelzenden Gemisches enthielten, schieden sich beim langsamen Abdunsten an der Luft lange, harte, rubinrothe, mit einander verwachsene Nadeln ab, die, aus Methylalkohol umkrystallisirt, schwach gelbe Farbe und den Schmelzpunkt 140° (constant, uncorr.) zeigten. Diese Verbindung kann als der Oximäther bezeichnet werden und ich werde auf dieselbe später noch zurückkommen. Aus den nunmehr zurückgebliebenen Laugen konnte keiner der beiden Körper mehr isoliert werden, da sie gemeinschaftlich

Digitized by Google

auskrystallisierten und auch durch Waschen mit Methylalkohol sich nicht trennen ließen. Nur mechanisch konnten aus der vollständig eingetrockneten Lösung einzelne größere, plattenförmige, dunkelrothe Krystalle vom Schmelzpunkte 188° (uncorr.) von der übrigen, aus hellgelben, verfilzten Nadeln bestehenden Masse (dem Gemische beider Körper) getrennt werden.

2. Behufs Alkylierung des Silbersalzes wurde dieses in trockenem Zustande mit ungefähr der zehnfachen Menge Jodmethyl übergossen, wobei unter lebhafter Erwärmung die Reaction eintrat; sobald sich diese gemäßigt hatte, wurde noch etwa eine Stunde am Rückflusskühler erwärmt, dann das überschüssige Jodmethyl abdestilliert, der Rückstand in Wasser und Äther aufgenommen, vom Jodsilber abfiltriert, mit schwefeliger Säure gewaschen, der Äther abgedampft und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Dabei zeigten sich keinerlei Complicationen und nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren wurde der Oximäther in strohgelben, feinen Nadeln vom constanten Schmelzpunkte 140° (uncorr.) rein erhalten.

Zur Controle der Identität dieses Äthers und des aus dem Natriumsalz erhaltenen wurde ein Gemisch beider hergestellt, dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit dem der beiden Componenten bei 140° lag. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0·1815 *g* Substanz gaben 0·3770 *g* Kohlensäure und 0·1015 *g* Wasser.

II. 0·1925 *g* Substanz gaben 0·4370 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4N$
	I.	II.	
C	56·65	—	56·87
H	6·21	—	6·16
OCH_3	—	29·29	29·38

Behufs genauer Bestimmung der Constitution dieses Äthers und namentlich der Stellung der zweiten, neu eingeführten Alkylgruppe wurde die

Digitized by Google

Reduction des Oximäthers

unternommen. Der Oximäther wurde, in wenig Alkohol gelöst, mit ungefähr dem $1^1/_2$fachen der berechneten Menge Zinnchlorür in salzsaurer Lösung unter Erwärmen versetzt, wobei sich die rothe Lösung aufhellte und schließlich gelb blieb. Die Lösung wurde hierauf im Vacuum eingedampft, die Masse in Wasser gelöst, das Zinn daraus mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat im Vacuum im Kohlensäurestrome abdestilliert, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst. Die salzsaure Lösung, im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk abgedunstet, schied weiße, seidenglänzende Nadeln ab, die abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen und im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Analyse ergab nachstehendes Resultat, das auf die Formel

$$C_6(CH_3)_2(OCH_3)(OH)_2NH_2HCl$$

stimmt:

0·1820*g* Substanz gaben 0·1920*g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{14}O_3NCl$
OCH_3	13·93	14·12

Dieses Chlorhydrat, welches schon nach dem Aussehen und namentlich auf Grund der Methoxylbestimmung als identisch mit dem aus dem Oxime direct gewonnenen betrachtet werden konnte, wurde zur weiteren Identificierung auf die dort beschriebene Weise mit Eisenchlorid oxydiert. Hiebei bildete sich ein Körper, der die gleiche Krystallform und Farbe wie das oben beschriebene Oxymethoxyxylochinon und den gleichen constanten Schmelzpunkt 116·5° (uncorr.) zeigte. Auch nach dem Verreiben mit dem früher erhaltenen Chinon änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Hiedurch ist für das durch Methylierung des Natrium-, respective Silbersalzes erhaltene Product die Constitution als Oximäther festgestellt und folglich für das durch Nitrosierung des Dimethylphloroglucinmonomethyläthers erhaltene die als Oxim wahrscheinlich gemacht.

Digitized by Google

Zum Schlusse sei noch über zwei Versuche berichtet, welche den Zweck hatten, das Oxim nach der von Henrich l. c. angegebenen Methode mittels Alkohol und Salzsäure weiter zu esterificieren. Sie lieferten zwar verschiedene, doch beidemale negative Resultate. Weitere Versuche anzustellen, erlaubte der Mangel an Material nicht. Beim ersten Versuche wurde, wahrscheinlich durch einen Überschuss an Salzsäure, statt eines zweifach methoxylierten ein vollständig methoxylfreies Product erhalten, das, aus Alkohol umkrystallisiert, dunkelrothe Blättchen vom constanten Schmelzpunkte 158° (uncorr.) (unter Auftreten brauner Dämpfe) bildete, also aller Wahrscheinlichkeit nach das von Brummayr[1] dargestellte 3, 5-Dioxy-*p*-Xylochinon-4-Oxim war, das ebenfalls bei 158° (uncorr.) unter Zersetzung schmilzt. Auch die violette Färbung mit concentrierter Salzsäure, die von Brummayr als Charakteristikon seines Oxims angegeben wurde, konnte bei diesem Körper beobachtet werden.

Bei einem genau nach der Vorschrift von Henrich ausgeführten Ätherificationsversuche wurde das Chinonoxim unverändert wiedergewonnen, wie aus der Methoxylbestimmung hervorgeht.

0·2400 *g* Substanz gaben 0·2840 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}O_4N$
OCH_3	15·62	15·73

Es sei hier noch Herrn Hofrath v. Lang für die Freundlichkeit gedankt, mit der er die oben citierte Krystallmessung ausführte. Außerdem sei es mir gestattet, Herrn Dr. J. Pollak für seine liebenswürdige Unterstützung bei meinen Versuchen meinen besten Dank auszudrücken.

[1] Monatshefte für Chemie, XXI, 1.

Digitized by Google

Digitized by Google

Seite

Herzig J. und *Hauser M.*, Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. III. Abhandlung: Zur Kenntnis der Äther des Dimethylphloroglucins 795

— und *Kaserer H.*, Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. IV. Abhandlung: Über den Trimethyläther des Phloroglucins 804

Wisinger O., Über einige Derivate des Brenzcatechins 808

Bosse C., Über den Stellungsnachweis im Monomethyläther des Dimethylphloroglucins 822

Preis des ganzen Heftes: 3 K 70 h = 3 Mk. 70 Pfg.

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerolds Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

Digitized by Google

132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIX. BAND. VIII. BIS X. HEFT.

JAHRGANG 1900. — OCTOBER BIS DECEMBER.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 1 TEXTFIGUR.)

WIEN, 1900.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 8. bis 10. Heftes October bis December 1900 des CIX. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XIX. Sitzung vom 11. October 1900: Übersicht 841

Ripper M., Eine allgemein anwendbare maßanalytische Bestimmung der Aldehyde 844

Zulkowski K., Über die Constitution des Andalusits und des Disthens 851

XX. Sitzung vom 18. October 1900: Übersicht 860

XXI. Sitzung vom 25. October 1900: Übersicht 861

XXII. Sitzung vom 8. November 1900: Übersicht 865

Herzog O. und *Kruh O.*, Über einige Condensationsversuche von Isobutyraldehyd mit aromatischen *o*-Aldehyden 867

Trener G. B., Über Einwirkung von Aldol und Crotonaldehyd auf Phenylhydrazin 883

XXIII. Sitzung vom 16. November 1900: Übersicht 894

XXIV. Sitzung vom 22. November 1900: Übersicht 896

Franke A., Über die Einwirkung von Natronlauge auf das Propanal-2-Methyl-2-Oxy. (Ein Analogon der Reaction Cannizzaros in der Fettreihe) 897

Wogrinz A., Über die Condensation von Isobutyraldehyd und Acetaldehyd 908

Plattensteiner R., Über die Condensation von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd 921

Emich F., Über explosive Gasgemenge. (III. Mittheilung über die Entzündlichkeit dünner Schichten explosiver Gasgemenge.) (Mit 1 Textfigur) 928

Kohn M., Über die Condensation des Isobutyraldehyds mit Propionaldehyd 947

XXV. Sitzung vom 6. December 1900: Übersicht 987

XXVI. Sitzung vom 13. December 1900: Übersicht 989

XXVII. Sitzung vom 20. December 1900: Übersicht 991

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIX. BAND. VIII. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XIX. SITZUNG VOM 11. OCTOBER 1900.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 109, Abth. I, Heft I bis III (Jänner bis März 1900); Heft IV bis VI (April bis Juni 1900). — Abth. II. a, Heft IV und V (April und Mai 1900). — Abth. II. b., Heft III und IV (März und April 1900). — Abth. III, Heft I bis IV (Jänner bis April 1900). — Monatshefte für Chemie, Bd. XXI, Heft VI (Juni 1900); Heft VII (Juli 1900).

Der Vorsitzende, Herr Präsident Prof. E. Sueß, begrüßt die Classe bei Wiederaufnahme der Sitzungen nach den akademischen Ferien und heißt das neueintretende w. M. Herrn Director Prof. Dr. Richard Wettstein Ritter v. Westersheim herzlich willkommen.

Der Vorsitzende gedenkt ferner des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie durch das am 20. September l. J. in Graz erfolgte Ableben des w. M. der philosophisch-historischen Classe, Herrn Hofrathes Prof. Dr. Karl Schenkl, erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der niederösterr. Landesausschuss dankt für die Erstattung des Gutachtens über die von Herrn Dr. Karl Kostersitz projectierte Errichtung eines astrophysikalischen und meteorologischen Observatoriums auf dem Schneeberge.

Für die diesjährigen Wahlen sprechen ihren Dank aus, und zwar Herr Director Prof. Dr. Richard Wettstein Ritter v. Westersheim für seine Wahl zum wirklichen Mitgliede, die Herren Prof. Dr. Ferdinand Hochstetter, Prof. Dr. Karl Heider in Innsbruck und Dr. Karl Auer v. Welsbach in Wien für ihre Wahl zum inländischen correspondierenden Mitgliede, die Herren geh. Regierungsrath Prof. Dr. Felix Klein in

Digitized by Google

Göttingen und geh. Rath Prof. Dr. Karl Alfred Ritter v. Zittel in München für ihre Wahl zum ausländischen correspondierenden Mitgliede dieser Classe.

Der Secretär, Herr Hofrath V. v. Lang, legt folgende eingesendete Arbeiten vor:

I. »Über den Einfluss des Bindemittels auf den photochemischen Effect in Bromsilberemulsionen, und die photochemische Induction (Mit Versuchen von Cl. Immerwahr)», von Herrn Richard Abegg in Breslau.

II. »Über die specifische Wärme von Lösungen«, von Herrn Prof. P. C. Puschl in Seitenstetten.

III. »Über die sphärische Abbildung der Flächen zweiten Grades und ihre Anwendung in der darstellenden Geometrie, I«, von Herrn August Adler, k. k. Professor an der deutschen Staatsrealschule in Karolinenthal.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. J. v. Radinger übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Der Äther und die Geschwindigkeit des Lichtes«.

Das w. M. Herr Prof. G. Ritter v. Escherich legt das 4. Heft des II. Bandes der mit Unterstützung der Akademien der Wissenschaften zu München und Wien und der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen herausgegebenen Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen vor.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Albert Ier, Prince de Monaco, Résultats des campagnes scientifiques accomplics sur son yacht. Fascicules XIII, XIV, XV, XVI. Imprimerie de Monaco, 1899—1900. 4°.

— Les campagnes scientifiques. Imprimerie de Monaco, 1900. 8°.

Baudouin O., La pluie artificielle précédée de considérations sur la nature et l'origine de la chaleur, la lumière et l'électricité. Paris, 1900. 8°.

Digitized by Google

Birkenmayer L. A., Mikołaj Kopernik. Część pierwsza studya nad pracami Kopernika oraz materyały biograficzne. Krakau, 1900. 4°.

Curcommission in Baden, Der Curort Baden bei Wien in Wort und Bild. Wien und Leipzig, 1900. 8°.

Destefano O. Dr., Il crepuscolo, ossia spiegazione de' fenomeni luminosi che si osservano nel tramonto del sole e nelle diverse aurore. Neapel, 1865. 8°.

Duparc L., Degrange E. und Monnier A., Traité de chimie analytique qualitative suivi de tables systématiques pour l'analyse minérale. Génève et Paris, 1900. 8°.

Jamshedji E., Reciprocally related figures and the principle of continuity. Ahmedabad, 1900. 8°.

Laufer H., Beiträge zur Kenntnis der Tibetischen Medicin. I. Theil. Berlin, 1900. 8°.

Osservatorio R. di Padova, All' astronomo G. V. Schiaparelli Omaggio 30 Giugno 1860—30 Giugno 1900. Groß-8°.

Observatoire de Paris, Carte photographique du ciel. 91 feuilles.

— Atlas photographique de la Lune, exécuté par M. M. Loewy & M. P. Puiseux. Planches du IVème fascicule. Paris, 1899.

Pacher P., Die Kraft ist keine Eigenschaft des Stoffes. Wien, 1900. 8°.

Pamperl K., Universalgeld auf Grundlage des metrischen Gewichtes und des Monometallismus, vorzüglich der Silberwährung. Ruckerlberg bei Graz, 1900. 8°.

Issel A. e G. Rovereto, Illustrazione del molluschi fossili tongriani posseduti dal museo geologico della R. università di Genova. Genova, 1900. Groß-8°.

Todaro della Galia A., Ordini equestri e di merito degli stati d' Europa. Palermo, 1900. Groß-8°.

Digitized by Google

Eine allgemein anwendbare, maßanalytische Bestimmung der Aldehyde

von

Maximilian Ripper.

(Mittheilung der k. k. landw.-chem. Versuchsstation in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

Die Alkalidisulfite lagern sich bekanntlich direct an Körper an, welche ein mit zwei Kohlenstoffatomen verbundenes Sauerstoffatom enthalten, ebenso an ungesättigte Säuren, womit sie Sulfonsäuren bilden, und endlich an Ketone, in welchen eine Methylgruppe vorhanden ist. Gelegentlich meiner Untersuchungen über die aldehydschweflige Säure im Weine[1] habe ich mich bereits dahin ausgesprochen, dass das Verhalten der schwefligen Säure zu den Aldehyden zu einer bequemen und exacten Bestimmung der Aldehyde geeignet sein dürfte. Versetzt man nämlich eine wässerige Aldehydlösung mit einer überschüssigen Menge Alkalidisulfitlösung, deren Gehalt an schwefliger Säure vorher durch Jod ermittelt worden ist, so wird nach kurzer Zeit aller vorhandener Aldehyd an das Alkalidisulfit gebunden sein. Dieses angelagerte saure schwefligsaure Alkali ist durch Jod nicht oxydierbar. Bestimmt man nun die nicht gebundene schweflige Säure, so hat man in der Differenz zwischen der gesammten in der Alkalidisulfitlösung enthaltenen schwefligen Säure und der gebundenen schwefligen Säure ein Maß für die Menge des zu bestimmenden Aldehydes.

Am besten hat sich die folgende Art des Vorgehens bewährt:

---

[1] M. Ripper, Die schweflige Säure im Weine und deren Bestimmung. Journ. für prakt. Chemie. N. F., Bd. 46, S. 428 u. ff.

Digitized by Google

Von der zu untersuchenden Aldehydlösung wird eine ungefähr halbprocentige, womöglich wässerige Lösung hergestellt. 25 cm^3 dieser Aldehydlösung werden in einem circa 150 cm^3 fassenden Kölbchen zu 50 cm^3 der Lösung des sauren schwefligsauren Kalis, welche 12 g $KHSO_3$ im Liter enthält, fließen gelassen. Das Kölbchen stellt man dann für circa $^1/_4$ Stunde gut verkorkt zur Seite. Während dieser Zeit wird der Jodwert von 50 cm^3 der Alkalidisulfitlösung mit Hilfe einer $^1/_{10}$-Normaljodlösung bestimmt. Dann titriert man mit derselben $^1/_{10}$-Normaljodlösung die Menge der nicht gebundenen schwefligen Säure in der Aldehydlösung zurück. Die Differenz zwischen dem Verbrauch an Jod im ersten und zweiten Falle ergibt den Gehalt an gebundener schwefliger Säure, respective den Gehalt an Aldehyd in 25 cm^3 der Aldehydlösung. Der Berechnung der Aldehydmenge A sind zugrunde zu legen: $M =$ das Moleculargewicht des betreffenden Aldehydes und $J =$ die Menge Jod, welche der gebundenen schwefligen Säure entspricht (also die Anzahl verbrauchter Cubikcentimeter Jodlösung für die gebundene schweflige Säure multipliciert mit dem Titerwert der Jodlösung), und zwar nach der Formel:

$$A = \frac{J \times \frac{M}{2}}{126 \cdot 53} = \frac{J \times M}{253 \cdot 06}.$$

Setzt man die entsprechenden Werte ein, so erhält man:

Für Formaldehyd: $= J \times 0 \cdot 11827$,
für Acetaldehyd: $= J \times 0 \cdot 17348$,
für Benzaldehyd: $= J \times 0 \cdot 41788$,
für Vanillin: $= J \times 0 \cdot 59923$.

Bei Einhaltung der vorstehend angegebenen Concentrationsverhältnisse erzielt man, wie weiter unten gezeigt werden soll, vollständig zuverlässige Resultate. Concentriertere Lösungen von Kaliumdisulfit auf Aldehydlösungen einwirken zu lassen, empfiehlt sich nicht, weil bei der Titration mit Jod die in größerer Menge gebildete Jodwasserstoffsäure auf die gebildete Schwefelsäure reducierend wirkt. Dass unter den oben angegebenen Verhältnissen thatsächlich eine solche

Digitized by Google

Reduction nicht stattfindet, wurde durch folgenden Versuch festgestellt:

50 *cm*³ einer circa $^1/_{10}$-Normalkaliumdisulfitlösung verbrauchten 49·50 *cm*³ Jodlösung (Mittel von vier Bestimmungen).

20 *cm*³ obiger Kaliumdisulfitlösung, mit 30 *cm*³ destilliertem Wasser verdünnt, verbrauchten 19·85 *cm*³ Jodlösung (Mittel von vier Bestimmungen).

10 *cm*³, mit 40 *cm*³ destilliertem Wasser verdünnt, verbrauchten 9·9 *cm*³ Jodlösung (Mittel von vier Bestimmungen).

Hätte im vorliegenden Falle eine derartige Reduction stattgefunden, so müssten die verschiedenen Mengen Kaliumdisulfitlösungen abweichende Jodmengen verbraucht haben.

Um die Richtigkeit der Methode zu erproben, wurden verschiedene Aldehyde rein dargestellt und Lösungen von bekanntem Gehalte in der oben beschriebenen Weise bereitet. Da sie nicht nur rein wissenschaftlichen Zwecken, sondern auch praktischen, respective technischen Anforderungen genügen sollte, wurden als Versuchsobjecte Acetaldehyd, Benzaldehyd, Vanillin und Formaldehyd gewählt.

Die Reindarstellung des Acetaldehydes oder, richtiger gesagt, die Darstellung eines 100%-Productes bot ungemein große Schwierigkeiten dar. Die angestellten Versuche zeigten, dass sich die quantitative Bestimmung des Aldehydes besser zur Prüfung auf seine »Reinheit« eignet, als die Ermittelung des Siedepunktes und der Dichte. So wurde in »käuflichem Acetaldehyd« von Merck nach obiger Methode im Mittel nur 63·9% Acetaldehyd gefunden. Dieser Aldehyd, mit Chlorcalcium geschüttelt, abfiltriert und fractioniert, wobei mit Eis gekühlt und die Vorlagen ebenfalls in Eis aufbewahrt wurden, ergab eine Hauptfraction, deren Siedepunkt 30 bis 40° C. betrug. Letztere, abermals mit Chlorcalcium geschüttelt und destilliert, lieferte bei 26° C. und 754 *mm* Druck die Hauptfraction, welche nach der Analyse 95·1% Aldehyd enthält. Durch wiederholte Versuche überzeugte ich mich, dass Producte von mehr als 98·9% Aldehydgehalt mit einem corrigierten Siedepunkt von 21·4° C. nicht zu erhalten waren. Ich gieng nun von Paraldehyd aus, und zwar in der Weise, dass 250 *g* Paraldehyd mit fünf

Digitized by Google

Tropfen Schwefelsäure 1:4 versetzt und im Wasserbade destilliert wurden. Die zwischen 30 bis 40° C. übergehende Hauptfraction wurde mit dem gleichen Gewichtstheile Chlorcalcium fractioniert. In dem sich hiebei ergebenden Hauptantheile wurde, nachdem er mit dem doppelten Volumen wasserfreien Äther versetzt worden war, trockenes Ammoniak so lange eingeleitet, bis deutlicher Geruch nach demselben auftrat, was nach zwei Stunden der Fall war. Das gebildete Aldehydammoniak wurde durch Filtration getrennt, mit Äther gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die circa 100 *g* betragende Ausbeute lieferte, in 100 *cm*³ Wasser gelöst, mit dem doppelten Volumen Schwefelsäure 1:3 versetzt und im Wasserbade abdestilliert, eine zwischen 20 bis 40° C. übergehende Hauptfraction, welche wiederum, und zwar zweimal über Chlorcalcium fractioniert worden ist. Bei der zweiten Destillation, bei welcher ich sämmtliche Luft vorher durch Stickstoff verdrängte, um eine Oxydation des Aldehydes zu vermeiden, wurde die bei 20·2° C. und 750 *mm* Druck übergehende Fraction für sich aufgefangen, in kleine gewogene Glaskugeln gefüllt und mit Vorsicht zugeschmolzen, damit kein Glasverlust stattfinden konnte.

Ich konnte nun, je nach den in den Glaskügelchen enthaltenen Mengen Aldehyd, Lösungen von verschiedenem Gehalte mit Hilfe von ausgekochtem Wasser in der Weise herstellen, dass ich die Glaskugeln erst unter dem Wasser zertrümmerte. So hatte ich z. B. 0·3747 *g* Acetaldehyd in 300 *cm*³ Wasser gelöst.

In 25 *cm*³ dieser Lösung wurden gefunden: 0·03120 *g*, entsprechend 99·92% Acetaldehyd.

In 12·5 *cm*³ dieser Lösung wurden gefunden: 0·01563 *g*, entsprechend 100·12% Acetaldehyd.

In 5 *cm*³ dieser Lösung wurden gefunden: 0·00782 *g*, entsprechend 100·12%.

In einer zweiten Lösung waren pro Liter 0·5206 *g* Acetaldehyd zugegen:

In 25 *cm*³ dieser Lösung wurden gefunden 0·012707 *g* = 100·16% Acetaldehyd.

Digitized by Google

In 12·5 cm^3 dieser Lösung wurden gefunden: 0·00631 g = 99·69% Acetaldehyd.

In 5 cm^3 dieser Lösung wurden gefunden: 0·00254 g = 100·16% Acetaldehyd.

Eine dritte Lösung enthält 0·5767 g Acetaldehyd in 500 cm^3 Wasser:

In 25 cm^3 wurden gefunden: 0·02885 g = 100·06% Acetaldehyd.

In 12·5 cm^3 wurden gefunden: 0·01439 g = 99·81% Acetaldehyd.

In 5 cm^3 wurden gefunden: 0·00720 g = 99·90% Acetaldehyd.

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich, dass die vorgeschlagene Methode der Aldehydbestimmung für Acetaldehyd sehr genaue Resultate gibt, immer vorausgesetzt, dass das saure schwefligsaure Kali gegenüber dem Aldehyde in großem Überschusse vorhanden ist.

Interessant war ferner die bei diesen Versuchen beobachtete Thatsache, dass selbst verdünnte Aldehydlösungen, wie sie hier zur Verwendung kamen, sich durch längere Zeit — bis zu 14 Tagen — aufbewahren ließen, ohne dass eine Oxydation selbst im kleinsten Ausmaße nachzuweisen gewesen wäre.

Bei einer zweiten Versuchsreihe kam eine Formaldehydlösung zur Verwendung, wie sie im Handel vorkommt. Das von mir benützte Präparat stammte von Merck in Darmstadt. Da sich der Reindarstellung des Formaldehydes noch bedeutend größere Schwierigkeiten entgegenstellten als der des Acetaldehydes, wurde der zur Prüfung der Verwendbarkeit der von mir vorgeschlagenen Methode für die Bestimmung des Formaldehydes vergleichsweise die Ammoniakmethode, welche auf die Überführung des Formaldehydes in Hexamethylentetraamin beruht, herangezogen. Es ergab sich nun nach der Ammoniakmethode ein Gehalt von:

39·50% CH_2O
39·62% »
39·58% »

Digitized by Google

Meine Methode lieferte die folgenden Zahlen:

39·45% CH_2O
39·40% »
39·38% »

Auch hier ist die Übereinstimmung eine befriedigende. Die nach der Ammoniakmethode erhaltenen Werte sind infolge der Absorption von Kohlensäure durch das Ammoniak während eines mehrstündigen Stehens etwas höher als die meinigen.

Zu den Versuchen mit Benzaldehyd wurde käuflicher Benzaldehyd von der Firma Kahlbaum benützt. Eine Lösung, welche in 500 cm^3 1·5574 g käufliches Benzaldehyd enthielt, ergab, nach meiner Methode untersucht, für letzteres einen Gehalt von 91·1% reinem Benzaldehyd. Das käufliche Benzaldehyd wurde fractioniert und die Hauptfraction, welche bei 176° C. und bei 751 *mm* übergieng, weiter untersucht. Ihr Gehalt an Benzaldehyd war 92·7%. Hierauf wurde das Präparat im luftverdünnten Raume wiederholt fractioniert, wobei ich schließlich ein Product erhielt, in welchem 99·5% Benzaldehyd vorhanden waren. Es zeigt sich also auch hier wieder, dass mit Hilfe der im Vorstehenden beschriebenen Methode die Concentration einer Aldehydlösung controliert werden kann.

Schließlich stellte ich auch Versuche mit einem Vanillin an, wie solches im Handel vorkommt. Dasselbe hatte einen Gehalt von 93·95% Vanillin, der durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äther bis zu 99·2% gesteigert werden konnte.

0·40485 g käufliches Vanillin wurde in 100·0 cm^3 Wasser gelöst.

1. 25·0 cm^3 dieser Lösung ergaben
   0·09488 g Vanillin..... = 93·75% Vanillin.
2. 25·0 cm^3 dieser Lösung ergaben
   0·09529 g Vanillin..... = 94·15% »

   Mittel...93·16%.

Dasselbe Vanillin wurde zweimal aus Äther umkrystallisiert und 0·39852 g in 100·0 cm^3 Wasser gelöst.

Digitized by Google

1. 25·0 cm^3 dieser Lösung ergaben
   0·09685 g Vanillin..... = 97·21 % Vanillin.
2. 25·0 cm^3 dieser Lösung ergaben
   0·0967 g Vanillin..... = 97·11 % »
   Mittel...97·16 %.

Hierauf wurde eine neue Partie käuflichen Vanillins achtmal aus Äther umkrystallisiert und davon 0·40110 g in 100·00 cm^3 Wasser gelöst.

1. 25·0 cm^3 dieser Lösung ergaben
   0·09927 g Vanillin..... = 99·00 % Vanillin.
2. 25·0 cm^3 dieser Lösung ergaben
   0·09967 g Vanillin..... = 99·40 % »
   Mittel...99·20 %.

Aus den angeführten Beispielen geht wohl die allgemeine Anwendbarkeit der beschriebenen Methode deutlich hervor. Sie wird in allen Fällen brauchbare Resultate liefern, wo die Aldehyde entweder wasserlöslich sind oder aber mit Hilfe von wenig Alkohol in Lösung gebracht werden können. Hiebei ist zu berücksichtigen, dass schon in einer relativ schwachen alkoholischen Lösung (z. B. von mehr als 5 %) die Jodstärkereaction ausbleibt. Da jedoch nur sehr verdünnte Lösungen, wie schon erwähnt, nicht über $^1/_2$ % Aldehyd enthaltend, zur Anwendung gelangen dürfen, wird man in den meisten Fällen mit einem sehr geringen Alkoholzusatze auskommen.

Die Einstellung der Jodlösung wird am zweckmäßigsten mit Kaliumbijodat vorgenommen, welches den Vorzug bietet, dass seine Lösungen jahrelang unverändert ihren Titer bewahren. Ebenso benütze ich zur Titration nur Jodlösungen, welche große Mengen Jodkalium enthalten und daher, wie ich in Gemeinschaft mit Meinecke seinerzeit nachgewiesen habe, viele Monate lang ihren Jodwert unverändert beibehalten. Ich habe es nach dieser Richtung für sehr zweckentsprechend gefunden, dass zu einer $^1/_{10}$-Normaljodlösung auf 12 g Jod rund 35 g Jodkalium pro Liter verwendet werden.

Digitized by Google

Über die Constitution des Andalusits und des Disthens

von

Prof. **Karl Zulkowski.**

Aus dem chemisch-technologischen Laboratorium der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. October 1900.)

Ich habe vor einiger Zeit mit mehreren glasbildenden Säuren, wie z. B. der Kieselsäure, Borsäure, Thonerde, Zinnsäure Versuche angestellt, wie sich dieselben gegen schmelzende Alkalicarbonate verhalten, und hiebei gefunden, dass jede derselben eine ausgesprochene Neigung zeigt, Metaverbindungen zu bilden; selbst dann, wenn man diesen Säuren einen größeren Alkaliüberschuss darbietet und somit der Entstehung von Orthoverbindungen Vorschub leistet.

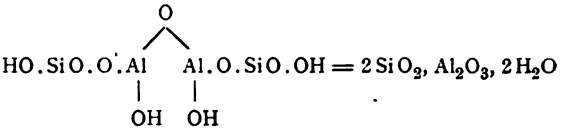
Auf das hin war es mir möglich, auf die Constitution der Gläser, der hydraulischen Bindemittel und der Schlacken näher einzugehen und ein ziemlich dunkles Gebiet der reinen und angewandten Chemie aufzuhellen und späteren Forschungen zugänglicher zu machen.[1]

Die von mir ausgeübte Untersuchungsmethode gestattet nicht nur gewisse Kunstproducte, sondern auch viele natürlich vorkommende Mineralien einer rationellen Analyse zu unterwerfen, um eine Vorstellung über deren chemische Constitution zu gewinnen. So war es mir möglich, endgiltig festzustellen, dass dem reinen Kaolin die Constitutionsformel

---

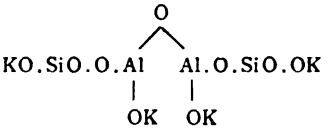
[1] Siehe die Zeitschrift »Chemische Industrie«, Jahrg. 1899, S. 280, Jahrg. 1900, S. 108 und 346.

Digitized by Google



zukommen müsse, weil derselbe, selbst mit einem großen Überschusse von Alkalicarbonat niedergeschmolzen, nur 2 Molecüle Kohlendioxyd austreibt, somit nur 2 Molecüle Alkali bindet.

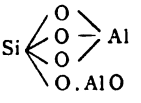
Bei diesem Schmelzprocesse bleibt der ganze Atomcomplex erhalten, und es entsteht offenbar nachstehende Verbindung:



Ich habe bei dieser Gelegenheit auch dargethan, dass die Thonerde die bereits vermuthete Eigenschaft besitzt, Verbindungen mit der Kieselsäure einzugehen, die nicht als Salze im gewöhnlichen Sinne des Wortes gelten können, sondern als Aluminiumkieselsäuren aufzufassen sind, und dass letztere in gewissen thonerdehaltigen Hochofenschlacken und Gläsern vorkommen müssen.

Diese Ergebnisse bewogen mich, zwei isomere Thonerdesilicate, nämlich den Andalusit und Disthen zu untersuchen, deren Zusammensetzung der empirischen Formel SiO_2, Al_2O_3 entspricht.

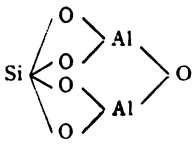
Groth ist der Ansicht, dass der Unterschied in ihrer Constitution zurückzuführen sei auf die Verschiedenheit der beiden mit der Thonerde verbundenen Kieselsäuren. Nach ihm wäre der Andalusit ein Orthosilicat, welchem derselbe die Formel



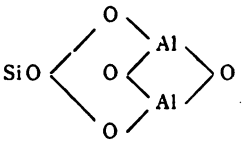
ertheilt. Diese Formel ist jedoch sehr wenig wahrscheinlich, weil die beiden Aluminiumatome unter sich ohne Bindung sind, und es müsste die Formel entsprechend modificiert werden,

Digitized by Google

wenn man dem Andalusit die Structur eines Orthosilicates ertheilen wollte. Diese kann nur folgende sein:

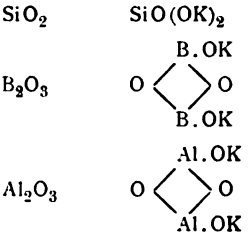


Für den Disthen oder Cyanit nimmt Groth die Constitution eines Metasilicates an, dem er die Formel



ertheilt, und erklärt dadurch auch die schwierigere Zersetzbarkeit dieses Minerals, weil bekanntlich Metasilicate schwerer zersetzbar sind.[1]

Nach meinen Erfahrungen, die ich beim Schmelzen der verschiedenen glasbildenden Säurenanhydride mit Pottasche machte, bilden sich dabei immer die Kaliverbindungen gewisser Pyrosäuren von geringerem Sättigungsvermögen als die der entsprechenden Orthosäuren; so z. B. lieferten

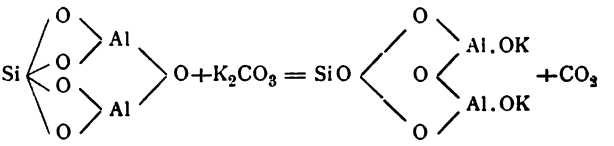


Daraus würde sich also ergeben, dass beim Schmelzen des Andalusits mit überschüssiger Pottasche eine Umlagerung zu einem Metasilicate erfolgen würde, in welchem die Thonerde in der Form des Diaspor, also zweiwertig auftritt, wie dies aus folgender Gleichung hervorgeht:

---

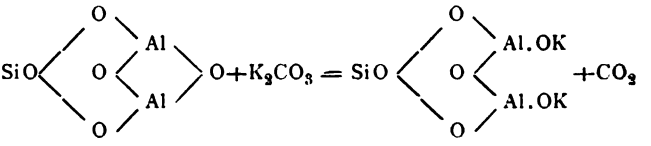
[1] Siehe chemische Mineralogie von Dr. Reinhard Brauns, S. 439.

Digitized by Google



Andalusit

Viel einfacher, d. h. ohne innerer Umlagerung, würde der Schmelzprocess des Disthens verlaufen, an dessen Thonerderest sich das Alkali in gleicher Weise anlagern müsste, um dieselbe Verbindung in nachstehender Weise zu bilden:



Disthen

In beiden Fällen müssten für je 1 Molecül Andalusit oder Disthen 1 Molecül Kohlendioxyd ausgetrieben werden. Um hierüber Klarheit zu erlangen, habe ich meine beiden Schüler Emil Kraus und Alberto Goetzl beauftragt, diese zwei Mineralien solchen Schmelzversuchen zu unterwerfen, wie ich dies seinerzeit mit Thonerde und Kaolin gethan habe.

Zu diesem Behufe wurde ungefähr 1 *g* des feingepulverten und getrockneten Minerals mit nahezu 3 Molecülen entwässerter Pottasche in einem Platintiegel innigst gemischt und auf dem Gebläse so lange geschmolzen, bis der durch die ausgetriebene Kohlensäure entstandene Gewichtsverlust nahezu constant blieb. Zu dessen Erkennung wurde die Schmelzung von Zeit zu Zeit unterbrochen und der erkaltete Tiegel gewogen. Die Pottasche ist wegen der viel geringeren Flüchtigkeit in der Schmelztemperatur der Soda vorzuziehen. Die große Menge dieses Schmelzmittels, nämlich 3 Molecüle auf 1 Molecül Mineral ist durchaus nothwendig, weil die entstandene Alkaliverbindung schwer schmelzbar ist und eine vollständige Verbindung nur dann erfolgt, wenn die Schmelze durch die überschüssige Pottasche mindestens eine breiige Beschaffenheit erhält.

Dass trotz dieses großen Überschusses der ganze Atomcomplex erhalten bleibt, ist ein Beweis, dass diese zwei Mine-

Digitized by Google

ralien nicht den Charakter eines Salzes besitzen, sondern die Anhydride von zwei Aluminiumkieselsäuren darstellen.

Bei der Annahme, dass auf 1 Molecül SiO_2, $Al_2O_3 = 162{\cdot}6\,g$ 1 Molecül K_2CO_3 reagiere, also 1 Molecül $CO_2 = 44\,g$ entweichen sollte, würde je 1 g Mineral einen Schmelzverlust von $0{\cdot}2706\,g$ ergeben.

Die von Herrn Emil Kraus mit dem Andalusit durchgeführten drei Schmelzversuche haben die Groth'sche Annahme nicht bestätigt, wie dies in nachfolgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

I. Versuch.

Einwage von Mineral $1{\cdot}0072\,g$.
Einwage von Pottasche $2{\cdot}578\,g$.
Der theoretische Gewichtsverlust beträgt $0{\cdot}2725\,g$.

Schmelzzeit in Stunden	Gewichtsverlust in Gramm	Molecüle Alkali, gebunden
$^1/_2$	0·4124	1·50
1	0·4210	1·54

II. Versuch.

Einwage an Mineral $0{\cdot}8889\,g$.
Einwage an Pottasche $2{\cdot}5536\,g$.
Der theoretische Schmelzverlust beträgt $0{\cdot}2407\,g$.

Schmelzzeit in Stunden	Gewichtsverlust in Gramm	Molecüle Alkali, gebunden
$^1/_2$	0·1901	0·76
1	0·3368	1·39
$1^1/_2$	0·3515	1·46
$1^3/_4$	0·3649	1·51
2	0·3652	1·52

Digitized by Google

III. Versuch.

Einwage an Mineral 1·0000 *g*.
Einwage an Pottasche 2·7730 *g*.
Der theoretische Schmelzverlust beträgt 0·2706 *g*.

Schmelzzeit in Stunden	Gewichtsverlust in Gramm	Molecüle Alkali, gebunden
1/2	0·3449	1·27
1	0·4081	1·50
1 1/4	0·4159	1·53
1 1/2	0·4167	1·54

Alle drei Schmelzversuche ergaben somit in übereinstimmender Weise einen Gewichtsverlust, der fast genau $1^1/_2$ mal so groß ist als derjenige, welcher 1 Molecül CO_2 oder 1 Molecül gebundenes Kali entsprechen würde; somit ist das Molecül jenes Aluminiumkieselsäureanhydrids, welches als Andalusit bezeichnet wird, doppelt so groß, als es die empirische Formel SiO_2, Al_2O_3 verlangt. In gleicher Weise wurden von Alberto Goetzl zwei Schmelzversuche mit Disthen durchgeführt, deren Ergebnisse in nachfolgender Zusammenstellung verzeichnet sind.

I. Versuch.

Einwage an Mineral 1 *g*.
Einwage an Pottasche 2·59 *g*.
Der theoretische Schmelzverlust beträgt 0·2706 *g*.

Schmelzzeit in Stunden	Gewichtsverlust in Gramm	Molecüle Alkali, gebunden
1/2	0·4010	1·48
1	0·4184	1·50
1 1/4	0·4185	1 54

Digitized by Google

II. Versuch.

Einwage an Mineral 1 *g*.
Einwage an Pottasche 2·59 *g*.
Der theoretische Schmelzverlust beträgt 0·2706 *g*.

Schmelzzeit in Stunden	Gewichtsverlust in Gramm	Molecüle Alkali, gebunden
1/4	0 2725	0·99
1/2	0·3458	1·27
1	0·3986	1·46
1 1/4	0·3998	1·47

Ein dritter Versuch wurde von mir selbst durchgeführt und lieferte nachfolgende Resultate:

III. Versuch.

Einwage an Mineral 0·9947 *g*.
Einwage an Pottasche 2·5968 *g*.
Der theoretische Schmelzverlust beträgt 0·2692 *g*.

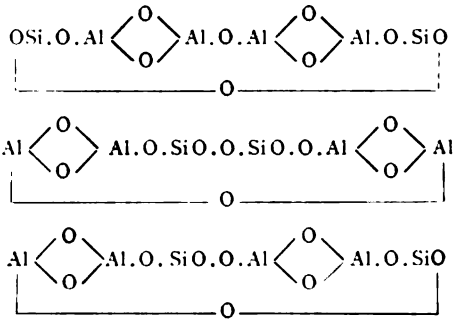
Schmelzzeit in Stunden	Gewichtsverlust in Gramm	Molecüle Alkali, gebunden
1/2	0·3869	1·437
3/4	0·4110	1·527
1	0·4131	1·530

Alle drei Versuche ergaben in übereinstimmender Weise, dass auf 1 Molecül Disthen oder richtiger auf 1 Molecül der Verbindung SiO_2, Al_2O_3 ebenfalls 1·5 Molecüle Kohlendioxyd kommen, somit muss das Molecül des Disthens ebenfalls doppelt so groß sein als angenommen wurde.

Diese überraschende Thatsache, welche auch hier die Ansicht von Groth nicht bestätigt, nöthigt zu der Annahme, dass die Isomerie beider Mineralien in der gegenseitigen Stellung

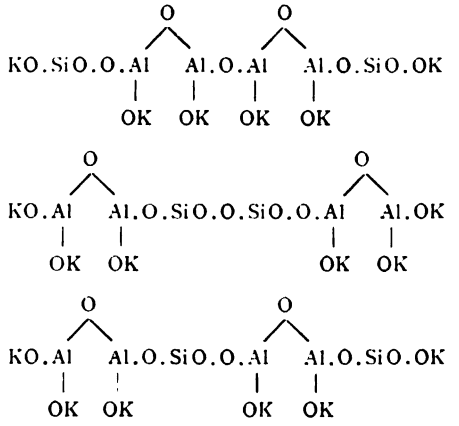
Digitized by Google

der Silicium- und Aluminiumgruppen begründet ist. Für die Molecularformel $2SiO_2, 2Al_2O_3$ kann die gegenseitige Stellung der Silicium- und Aluminiumgruppen eine dreifache sein; nämlich:



Es ist gewiss überraschend, dass es außer den vorhin genannten zwei Mineralien thatsächlich noch ein drittes, nämlich das als Sillimanit bezeichnete gibt, dessen chemische Zusammensetzung ebenfalls der empirischen Formel SiO_2, Al_2O_3 entspricht.[1]

Alle drei Formeln drücken die Anhydride dreier Aluminiumkieselsäuren aus, und die beim Schmelzen mit Pottasche entstehenden Verbindungen werden eine Zusammensetzung besitzen, welche durch nachstehende Formeln dargestellt werden kann:



[1] Ich behalte mir vor, dieses Mineral in der nächsten Zeit in derselben Richtung zu untersuchen.

Digitized by Google

In der ersten und zweiten Formel sind die Silicium- und Aluminiumgruppen symmetrisch gelagert und haben entweder die End- oder die Mittelstellung; in der dritten ist die Lagerung unsymmetrisch oder abwechselnd.

Obzwar diese Untersuchung die Frage der chemischen Constitution beider Mineralien nicht völlig entschieden hat, und es noch immer zweifelhaft erscheint, welche der drei Formeln dem Andalusit und Disthen zukommt, so ist dieser Fall doch sehr lehrreich, weil man sieht, dass die Verschiedenheit von mineralischen Gebilden, ebenso wie bei organischen Verbindungen in der Verschiedenheit der Stellung gewisser Atomgruppen begründet sein kann.

Digitized by Google

XX. SITZUNG VOM 18. OCTOBER 1900.

Erschienen: Sitzungsberichte: Bd. 109, Abth. II. b, Heft V und VI (Mai und Juni 1900).

Der Secretär legt das im Auftrage Sr. k. und k. Hoheit des Durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserlichen Akademie, durch die Buchdruckerei Heinrich Mercy in Prag übersendete Druckwerk »Die Insel Giglio« vor.

Ferner legt der Secretär eine von Herrn E. Oekinghaus in Königsberg i. Pr. übersendete Abhandlung vor, welche den Titel führt: »Das ballistische Problem auf Grundlage der Versuche und der Integrabilität. (Innere Ballistik.)« (Schluss.)

Das w. M. Herr Director Prof. R. v. Wettstein legt eine Arbeit von Herrn Director Dr. F. W. Dafert aus der k. k. landwirtschaftlich-chemischen Versuchsanstalt in Wien vor, betitelt: »Über die Quecksilbervergiftung grüner Gewächse«.

Digitized by Google

XXI. SITZUNG VOM 25. OCTOBER 1900.

Der Secretär, Herr Hofrath v. V. Lang, verliest ein Abschiedschreiben des in die Reihe der correspondierenden Mitglieder im Auslande tretenden w. M. der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe, Herrn Hofrathes Prof. Dr. Ludwig Boltzmann, anlässlich seiner Übersiedlung nach Leipzig.

Ferner verliest der Secretär eine Zuschrift des Herrn Prof. Dr. H. Schenkl in Graz, worin derselbe für die Theilnahme, durch welche die kaiserliche Akademie das Andenken seines Vaters, ihres w. M. Hofrathes Karl Schenkl, geehrt hat, in seinem und im Namen seiner Mutter dankt.

Herr Hofrath Prof. Johann Edler v. Radinger in Wien dankt für seine Wahl zum correspondierenden Mitgliede dieser Classe im Inlande.

Der Secretär legt eine von Herrn Karl Zulkowski, Professor an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag, übersendete Arbeit vor, welche den Titel führt: »Über die Constitution des Andalusits und des Disthens«.

Herr E. J. Kugler in Pressburg übersendet ein von ihm ersonnenes Rieseneinmaleins der Zahlen von 11 bis 99.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. J. v. Radinger hält einen Vortrag über seine in der Sitzung vom 11. October d. J. vorgelegte Arbeit: »Der Äther und die Geschwindigkeit des Lichtes«.

Das w. M. Herr Hofrath Director E. Weiß überreicht eine Abhandlung von Herrn Dr. L. Grabowski unter dem Titel: »Theorie des harmonischen Analysators«.

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIX. BAND. IX. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XXII. SITZUNG VOM 8. NOVEMBER 1900.

Herr Wilhelm v. Bisics in Karlsruhe übersendet ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: 1. »Über einen Zusammenhang zwischen den Elasticitätsconstanten, specifischen Gewichten, specifischen Wärmen und linearen Ausdehnungscoefficienten einiger fester Körper«, und im Zusammenhange damit 2. »Über eine constante Beziehung zwischen dem specifischen Gewichte und Atomgewichte der Elemente«.

Das c. M. Herr Prof. Dr. Victor Uhlig in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Über die Cephalopodenfauna der Teschener und Grodischter Schichten«.

Das w. M. Herr Director R. v. Wettstein überreicht eine im botanischen Museum der k. k. Universität Wien ausgeführte Arbeit von Fräulein stud. phil. Emma Ott: »Untersuchungen über den Chromatophorenbau der Süßwasser-Diatomaceen und dessen Beziehungen zur Systematik«.

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak legt eine Arbeit von Herrn Prof. A. Pelikan in Prag vor, welche betitelt ist: »Petrographische Untersuchung von Gesteinen der Inseln Sokotra, Abd el-Kuri und Semha«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

I. »Über Einwirkung von Aldol und von Crotonaldehyd auf Phenylhydrazin«, von Herrn G. B. Trener.

Digitized by Google

II. »Über einige Condensationsversuche von Isobutyraldehyd mit aromatischen *o*-Aldehyden«, von Herren O. Herzog und O. Kruh.

Das w. M. Herr Hofrath E. Weiß legt eine Mittheilung von Herrn Dr. Egon v. Oppolzer vor, betitelt: »Ein neues Messungsprincip in der Photometrie der Gestirne«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Lloyd J. U. und C. G., Bulletin No 1 of the Lloyd Library of Botany, Pharmacy and Materia medica. Cincinnati, 1900. 8°.

Lueger K., Dr., Bürgermeister von Wien: Die Gemeindeverwaltung der Stadt Wien im Jahre 1897. Wien. 1900, 8°.

Statistisches Departement des Wiener Magistrates, Statistisches Jahrbuch der Stadt Wien für das Jahr 1897. 15. Jahrgang, bearbeitet von Dr. Stephan Sedlaczek, Dr. Wilhelm Löwy und Dr. Wilhelm Hecke. Wien, 1899, 8°.

Universität in Basel, Akademische Schriften pro 1900.

Universität in Zürich, Akademische Schriften pro 1900.

Digitized by Google

Über einige Condensationsversuche von Isobutyraldehyd mit aromatischen *o*-Aldehyden

von

O. Herzog und **O. Kruh.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. November 1900.)

Über Vorschlag des Herrn Hofrathes Lieben stellten wir Versuche über das Verhalten des *o*-Oxybenzaldehydes bei der Condensation mit Isobutyraldehyd[1] an.

Condensation von Salicylaldehyd und Isobutyraldehyd mit Kaliumcarbonatlösung.

Da sich Kaliumcarbonat bisher stets als gut wirkendes Condensationsmittel erwies, verwendeten wir dieses Agens, und zwar in nicht zu starker, wässeriger Lösung. Diese wurde in die mäßig gekühlte Mischung äquimolecularer Mengen der Aldehyde in kleinen Partien zugefügt, bis ein dem Aldehydgemische gleiches Volumen eingetragen war. Dabei trat eine schwache Erwärmung ein, welche aber auf die Bildung einer labilen Doppelverbindung zwischen Salicylaldehyd und Kaliumcarbonat zurückzuführen sein dürfte.[2] Diese Kaliumverbindung

[1] Dieser Aldehyd wurde nach der Vorschrift Fosseks (Monatshefte für Chemie, 1883, S. 660) gewonnen. Salicylaldehyd wurde theils nach der Reimer-Tiemann'schen Synthese dargestellt, theils von Kahlbaum bezogen.

[2] Es wurde versucht, den bei dieser Gelegenheit gebildeten Körper zu fassen, was aber mit Schwierigkeiten verbunden ist. Trägt man in Salicylaldehyd concentrierte Pottaschelösung ein, so erstarrt er plötzlich zu einer festen Masse von gelblichweißen Krystallblättchen; dieselben sind in Wasser

Digitized by Google

fällt fast sofort in gelben Krystallen aus, die beim Schütteln zu einem unbeweglichen Breie erstarren, der die Flüssigkeit ganz einschließt, so dass das Gefäß mit einer festen Masse erfüllt zu sein scheint. Wird das Schütteln aber etwa acht Tage lang fortgesetzt, so trennen sich zwei Schichten: über der Pottaschelösung schwimmt eine teigartige Masse, das mit Krystallen vermischte Condensationsproduct.

Setzt man zu diesem Äther zu, so fallen gelblichweiße, fettig glänzende Tafeln von der Zusammensetzung $KC_7H_5O_2 + H_2O$ aus, die in feuchtem Zustande an der Luft schwarz werden.[1] Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, um sie von der Pottasche zu befreien, hierauf über Chlorcalcium getrocknet.

Versucht man jetzt, den Äther im Wasserbade abzudestillieren, so zerfällt das entstandene Product in seine Componenten; daher wird der Äther im Vacuum abdunsten gelassen. Der röthlichgelbe Rückstand wird beim längeren Stehen unter der Glocke sehr dickflüssig und zähe, erstarrt aber nicht. Wir sprechen ihn als Aldol an, dem höchstwahrscheinlich die Constitution

$$C_6H_4 \begin{cases} OH & (1) \\ CH.OH.C(CH_3)_2.CHO & (2) \end{cases}$$

zukommt.

Das Product besitzt phenolartigen Geruch; es ist schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig. Ammoniakalische Silberlösung wird reduciert. Ein Bromadditionsversuch (Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff) bewies, dass eine gesättigte Verbindung vorlag.

---

und Alkohol sehr leicht, in Äther, Benzol, Chloroform unlöslich. Daher wurde ein Überschuss des Aldehydes mit Pottasche behandelt, und derselbe vom Reactionsproduct mit Äther weggewaschen. Die zwischen Filtrierpapier abgepressten Krystalle zeigten aber, auf die Wage gebracht, stetigen Gewichtsverlust. Der Körper wurde daher nochmals dargestellt und nach möglichst rascher Durchführung der Reinigung in einem gut verschlossenen Gläschen gewogen; die Kaliumbestimmung ergab aber für die zu erwartenden Fälle ein zu großes Resultat. Offenbar hatte anhaftende Pottasche das Reactionsproduct verunreinigt.

[1] Michael, Am. chem. Journal, I, 309.

Digitized by Google

Der Versuch, den Körper im Vacuum zu destillieren, zeigte, dass er bei höherer Temperatur in die Aldehyde zerfällt. Mit Kohlensäure-Äthergemisch abgekühlt, erstarrte er zu einer mit Sprüngen durchzogenen glasigen Masse.

Um das Rohproduct für die Analyse zu reinigen, wurde es wieder in Äther gelöst und dieser wieder abdunsten gelassen. Wiederholt man dies öfter, so resultiert ein reineres, fast ungefärbtes Product.

0·1383 *g* Substanz gaben 0·3391 *g* CO_2 und 0·0939 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$	Gefunden
C.....	68·04	66·87
H.....	7·21	7·52

Condensation von Salicylaldehyd und Isobutyraldehyd mit concentrierter Salzsäure.

Da, wie oben beschrieben, bei der Condensation mit Pottasche immer ein Theil des Salicylaldehydes durch die Bildung der Kaliumverbindung für die Reaction verloren geht, ist die Möglichkeit gegeben, dass der dieser Verlustmenge entsprechende Theil des Isobutyraldehydes sich zum Isobutyraldol condensiert. In der That scheinen die Analysen jenes Productes, die stets einen Überschuss an Wasserstoff und erheblichen Mangel an Kohlenstoff ergaben, einen solchen Schluss zu gestatten.

Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, wurde zu dem in der doppelten Gewichtsmenge Eisessig gelösten Gemische äquimolecularer Mengen der Aldehyde etwa ein Zwanzigstel des Volumens concentrierte Salzsäure als Condensationsmittel zugefügt. Nach mehrtägigem Stehen wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisiert und nach Wasserzusatz das Reactionsproduct mit Äther ausgezogen.

Als der Äther im Vacuum abgedunstet war, blieb ein dem früher beschriebenen ähnliches Product zurück, das aber viel deutlicher einen Stich in das Roth zeigte, das für mit Oxy-

Digitized by Google

benzaldehydharzen verunreinigte Körper oftmals charakteristisch ist.

Die Substanz erwies sich als chlorfrei und zeigte die oben beschriebenen Eigenschaften des mit Pottasche erhaltenen Condensationsproductes.

0·1820 *g* Substanz gaben 0·4454 *g* CO_2 und 0·1190 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$	Gefunden
C.....	68·04	66·60
H	7·21	7·12

Diese Zahlen lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass ein kleiner Theil des Körpers acetyliert worden war.

Darstellung des Oxims.

5 *g* Aldol wurden in 50procentigem Alkohol gelöst, und die entsprechenden Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Molecül) und Soda ($^1/_2$ Molecül) zugefügt. Nach 24 Stunden wurde das ausgeschiedene Chlornatrium abfiltriert, nach weiteren 24 Stunden Wasser zugesetzt und das Reactionsproduct mit Äther ausgezogen. Als dieser im Vacuum abgedunstet war, blieb ein dickflüssiger, hellgelber Rückstand zurück, der aber kaum einen charakteristischen Oximgeruch zeigt, sondern wie das Aldol phenolartig riecht.

0·1595 *g* Substanz gaben 0·3772 *g* CO_2 und 0·1064 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{15}O_2N$	Gefunden	
C.....	63·16	64·01	
H.....	7·18	7·18	
N.....	6·25	5·67	(Nach Dumas.)

Reductionsversuche.

a) Mit Aluminiumamalgam.

Ein Versuch, das in wässerigem Alkohol gelöste Aldol mit Aluminiumamalgam zu reducieren, ergab, dass es von diesem Mittel nicht angegriffen wird.

Digitized by Google

Daher verwendeten wir bei einem weiteren Versuche $1^1/_2$ procentiges Natriumamalgam als Reductionsmittel.

b) Mit Natriumamalgam.

In die wässerig-alkoholische Lösung von 25 *g* Aldol wurde das Reductionsmittel in kleinen Partien langsam eingetragen und das entstandene Natriumhydroxyd gleichzeitig mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Nach Beendigung der Reaction wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgezogen und, nachdem dieser wieder entfernt worden war, im Vacuum (14 *mm*) destilliert. Hiebei verflüchtigte sich zunächst Isobutyraldehyd; bei 86 bis 89° gieng eine Fraction über, die als Salicylaldehyd erkannt wurde; bei höherer Temperatur (angefangen von 110°) destillierte eine geringe Menge einer hellen Flüssigkeit über, die keinen constanten Siedepunkt zeigte und stark schäumte.

Es wurde versucht, diese Fraction nochmals zu destillieren, ohne dass es jedoch gelang, ein einheitliches Product aufzufassen. Eine Analyse ergab Zahlen, die mit keinem der zu erwartenden Körper in Übereinstimmung gebracht werden können. Von weiteren Reductionsversuchen wurde daher abgesehen.

Oxydationsversuche.

a) Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

In der Hoffnung, die dem Aldol entsprechende Oxysäure von der Constitution $C_6H_4\begin{matrix}CHOH.C(CH_3)_2CO_2H\\OH\end{matrix}$ zu erhalten, wurde ein Oxydationsversuch mit Kaliumpermanganat nach der von Zeisel[1] vorgeschlagenen Methode vorgenommen.

Zu 25 *g* in 400 cm^3 Pyridin[2] gelöstem Aldol wurde die entsprechende Menge Chamäleonlösung (13·6 *g* $KMnO_4$ in

[1] Monatshefte für Chemie, 1899, S. 628.

[2] Das käufliche »reine« Pyridin war mit 5% seines Gewichtes Kaliumpermanganat am Rückflusskühler erhitzt worden, bis kein Braunstein mehr abgeschieden wurde; hierauf wurde fractioniert. Zur Verwendung gelangte nur die Fraction von 114 bis 116° (etwa 20% des käuflichen Productes).

Digitized by Google

150 cm^3 Wasser) unter stetigem Umschütteln langsam zutropfen gelassen. Schon nach kurzer Zeit begann sich Braunstein auszuscheiden; nach beendigter Einwirkung wurde von demselben abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen.

Das Filtrat wurde, um Pyridin, Alkohol und vielleicht entstandene flüchtige Oxydationsproducte zu entfernen, am Wasserbade unter vermindertem Drucke erwärmt und, indem von Zeit zu Zeit Wasser zugesetzt wurde, so lange abdestilliert, bis der Pyridingeruch verschwunden war. Als zum Schlusse bereits größtentheils reiner Wasserdampf übergieng, zeigten sich ganz geringe Mengen eines krystallinischen Körpers im Destillate. Bei der ganzen Operation war das Wasserbad nicht über 50° erwärmt worden.

Zur Übersichtlichkeit möge der Rückstand mit *A*, das Destillat mit *B* bezeichnet werden.

A, welches basische Reaction zeigte, wurde zunächst alkalisch ausgeäthert (der ätherische Auszug *a*), hierauf der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wieder ausgeäthert *(b)*.

In *a* war etwa ein Drittel des verwendeten Aldols gelöst, das nicht angegriffen worden war.

b enthielt mit Harzen verunreinigte Salicylsäure; sie wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt und durch den Schmelzpunkt identificiert.

In *B* wurde zunächst das Pyridin mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, dann wurde mit Äther ausgezogen *(c)*, hierauf der Rückstand angesäuert und dieser wieder ausgeäthert *(d)*.

c. Nachdem der Äther abdestilliert worden war, hinterblieb eine braune harzige Masse, aus der der oben genannte feste Körper auch nach längerem Stehen nicht auskrystallisierte, daher wurde nochmals mit Wasserdampf destilliert. Hiebei giengen in viel Wasser löslicher Salicylaldehyd und jener unlösliche feste Körper über.

d erwies sich als ätherische Lösung von Isobuttersäure (in ganz geringer Menge).

Ein verhältnismäßig großer Theil des Aldols war also nicht angegriffen worden, und statt der erwarteten Oxysäure

Digitized by Google

fanden sich die Säuren, die den aldolbildenden Aldehyden entsprechen.

Es blieb die Frage, welcher Reaction der in Wasser und Alkalien unlösliche feste Körper seine Entstehung verdankte. Da es nicht unwahrscheinlich schien, dass die Oxydation vielleicht theilweise im Sinne folgender Gleichungen verlaufen sei:

1. $C_6H_4(OH)CH(OH)C(CH_3)_2CHO + O =$
$= C_6H_4(OH)CH(OH)C(CH_3)_2CO_2H,$

2. $C_6H_4(OH)CH(OH)C(CH_3)_2CO_2H + 2O =$
$= C_6H_4(OH)COC(CH_3)_2H + CO_2 + H_2O,$

wurde ein weiterer Oxydationsversuch in der Absicht vorgenommen, dieses Keton direct aus dem Aldol darzustellen, ohne die vielleicht weniger beständige Oxysäure zu fassen.

b) Mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

In $2^1/_2$ *l* Wasser, das mit der dem zu verwendenden Kaliumpermanganat entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt war, wurden 15 *g* Aldol suspendiert. In die energisch durchgerührte Flüssigkeit tropfte die Chamäleonlösung langsam zu. Nach beendigter Einwirkung wurde der ausgeschiedene Braunstein in der eben hinreichenden Menge von schwefeliger Säure aufgelöst, die Flüssigkeit mit Soda neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert; doch giengen nur ganz geringe Mengen eines krystallinischen Körpers über, der dem bei der ersten Oxydation erhaltenen dem Schmelzpunkte nach entsprach.

Es wurde daher ein Versuch mit einem anderen Oxydationsmittel, und zwar

c) mit Chromsäure

angestellt. 21 *g* Aldol wurden in der eben hinreichenden Menge von Eisessig gelöst, dazu wurde ebenfalls in Eisessig gelöste Chromsäure (fünfprocentig) langsam zutropfen gelassen, so zwar, dass die Temperatur nicht über 12° anstieg. Nachdem alles eingetragen war, wurde das Reactionsproduct 24 Stunden stehen gelassen, dann mit Soda neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert.

Digitized by Google

Diesmal erhielten wir eine genügende Menge des gesuchten Productes, um eine Analyse ausführen zu können, aber doch eine so überaus ungünstige Ausbeute, dass zu einem Constitutionsnachweise nicht geschritten werden konnte.

Der Körper wurde mehrmals aus starkem Alkohol umkrystallisiert; dabei erhält man farblose, sehr regelmäßig ausgebildete, flache, sechseckige Tafeln, die den Schmelzpunkt 64 bis 66° zeigen

Bei der Analyse lieferte 0·1209 *g* Substanz 0·3202 *g* CO_2 und 0·0837 *g* H_2O, oder in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$
C.....	72·71	73·17
H.....	7·65	7·13
O	—	29·70
		100%

Die gefundenen Zahlen scheinen die Annahme zu erlauben, dass thatsächlich *o*-Isopropyloxyphenon vorlag, womit ein weiterer Beweis für die Bildung des Aldols erbracht wäre.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Salicylaldehyd und Isobutyraldehyd.

Es war nun von Interesse, wie alkoholisches Kali auf das Gemisch der Aldehyde einwirkte, ob es möglich wäre, eine Reaction im folgenden Sinne zu erzielen:

$$C_6H_4(OH)CHO + 2CH(CH_3)_2CHO + KOH =$$
$$= C_6H_4(OH)CHOH.C(CH_3)_2CH_2OH + CH(CH_3)_2COOK.$$

In das Gemisch von 10 *g* Salicylaldehyd und 12 *g* Isobutyraldehyd wurde unter Kühlung die berechnete Menge von $6^1/_2$ procentigem alkoholischen Kali allmählich eingetragen. Sogleich fiel ein gelber Niederschlag von Salicylaldehydkalium aus, worauf bis zur Lösung verdünnter Weingeist zugesetzt wurde. Nach 12 Stunden Stehens wurde mit Kohlensäure neutralisiert, vom Kaliumcarbonat abfiltriert und der Alkohol abdestilliert. Das Destillat zeigte deutlichen Geruch nach Isobutyraldehyd.

Digitized by Google

Der Rückstand wurde nach Wasserzusatz mit Äther erschöpft. Nachdem der Äther von der getrockneten Lösung wieder abdestilliert war, wurde der Rückstand im Vacuum fractioniert; dabei gieng zuerst Salicylaldehyd über, eine höher siedende Partie erwies sich als das von Fossek[1] erhaltene Glycol von der Constitution $CH(CH_3)_2CHOH\,C(CH_3)_2CH_2OH$.

Im wässerigen Rückstande wurde Isobuttersäure nachgewiesen.

Die Reaction war daher nicht in der erwarteten, sondern in folgender Weise verlaufen:

1. $C_6H_4\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix} + KOH = C_6H_4\begin{matrix}OK\\CHO\end{matrix} + H_2O$

2. $3\,CH(CH_3)_2CHO + KOH =$

$= CH(CH_3)_2CHOH\,C(CH_3)_2CH_2OH + CH(CH_3)_2COOK.$

Das alkoholische Kali hatte also, nachdem Salicylaldehydkali gebildet worden war, nur auf den Isobutyraldehyd condensierend eingewirkt.

Um der Condensationsreaction kein Kali zu entziehen, wurden daher bei den nächsten Versuchen 2 Molecüle davon zugesetzt, mit der Erwartung, dass das gebildete Salicylaldehydkalium mit Isobutyraldehyd reagieren werde. Indessen bestätigte sich diese Vermuthung nicht; es wurde nur Glycol aus Isobutyraldehyd gebildet, während sich der Salicylaldehyd an der Reaction nicht betheiligte, nachdem er einmal die Kaliumverbindung gebildet hatte.

Verschiedene Abänderungen der Versuchsbedingungen, die Concentration der Kalilösung, ferner Temperatur- und Druckverhältnisse betreffend, lieferten keine wesentlich anderen Resultate.

Nach diesen Ergebnissen erschien es nicht belanglos, zu erkennen, inwieferne etwa der phenolartige Charakter der Hydroxylgruppe im Salicylaldehydmolecül oder aber vielleicht

[1] Monatshefte für Chemie, 1883, S. 664.

Digitized by Google

die *o*-Stellung der Aldehydogruppe zu ihr die Reaction hindere. Daher wurde der Aldehyd des Phenolcharakters beraubt und

die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Äthyl- und Methyläther des Salicylaldehydes und Isobutyraldehyd

untersucht. In das Gemisch von 15 *g* Äthylsalicylaldehyd[1] und 14·4 *g* Isobutyraldehyd wurde die entsprechende Menge von alkoholischem Kali ($6^1/_2$ procentig) allmählich eingebracht, wobei sich die Flüssigkeit erwärmte. Bei 18stündigem Stehen hatte sich das Reactionsproduct etwas gebräunt, der Geruch nach Isobutyraldehyd war fast ganz verschwunden. Nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand ausgeäthert, dann aus dem getrockneten ätherischen Auszug der Äther abdestilliert. Es blieb ein gebräuntes dickflüssiges Öl zurück, das im Vacuum fractioniert wurde. Unter 16 *mm* Druck gieng bei 195 bis 210° die Hauptmenge als schwach gelbes, zähflüssiges Product über. Dasselbe wurde nochmals destilliert und zeigte jetzt den Siedepunkt von 203 bis 205°; die mittlere Fraction des constantsiedenden Theiles wurde der Analyse unterzogen. Hiebei lieferten:

0·1659 *g* Substanz gaben 0·4253 *g* CO_2 und 0·1272 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{20}O^3$
C.....	69·85	70·08
H.....	8·50	8·92
O.....	—	21·00
		100 %

[1] Zur Darstellung des Äthers wurde zur berechneten Menge von alkoholischem Kali (zehnprocentig) unter Rückflusskühlung allmählich das Gemisch von Salicylaldehyd und Jodalkyl (5 % Überschuss) zugefügt und bis zur neutralen Reaction erhitzt, dann nach Wasserzusat ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung wird der zum geringen Theile nicht in Reaction getretene Salicylaldehyd durch Ausschütteln mit verdünnter Kalilauge sorgfältig entfernt, hierauf mit Wasser nachgewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nachdem der Äther abgedunstet ist, ergibt die Destillation im Vacuum ein reines farbloses Product (vergl. Löw, Monatshefte für Chemie, 1891, S. 395).

Digitized by Google

Der parallele Versuch wurde auch mit dem Methyläther des Salicylaldehydes durchgeführt.

Die entsprechende Fraction gieng bei 182 bis 190° über, konnte aber trotz viermaligen Fractionierens nicht sehr rein erhalten werden. Zur Verbrennung wurde die mittlere Fraction vom Siedepunkte 185 bis 186° verwendet.

I. 0·1721 *g* Substanz gaben 0·4275 *g* CO_2 und 0·1324 *g* H_2O.
II. 0·1703 *g* Substanz gaben 0·4239 *g* CO_2 und 0·1304 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{18}O_3$
	I	II	
C	67·87	67·75	68·55
H	8·55	8·51	8·56
O	—	—	22·89
			100%

Bei der Methoxylbestimmung nach Herzig-Zeisel lieferte 0·2017 *g* Substanz 0·1922 *g* AgJ.

In 100 Theilen gefunden 6·11%, berechnet 7·14%.

Bei beiden Versuchen war nach dem Abdestillieren des Alkohols im wässerigen Rückstande Isobuttersäure nachgewiesen worden.

Die beiden erhaltenen Producte sind einander ganz ähnlich und zeigen gleiches Verhalten. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Äther und den anderen üblichen organischen Solventien, ziemlich schwer löslich in Wasser. Mit Eisenchlorid geben sie keine Färbung.

Zum Constitutionsnachweis wurden

die Diacetate

nach der gewöhnlichen Weise dargestellt. 5 *g* Substanz wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und frisch geglühtem Natriumacetat zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt, hierauf das Reactionsproduct mit viel Wasser versetzt und, nach Neutralisation der Essigsäure mit Soda, ausgeäthert. Nachdem der Äther von der getrockneten Lösung abdestilliert war, hinterblieb ein fast farbloser Rückstand.

Digitized by Google

Das Äthylderivat zeigte bei der Destillation im Vacuum (bei 17 *mm* Druck) den Siedepunkt 192 bis 193°, das Methylderivat (18 *mm*) 187°.

Beide Körper sind einander vollkommen ähnlich; sie sind farblose Öle und viel dünnflüssiger als die entsprechenden Glycole. Die Analysen ergaben:

Äthylderivat: 0·1894 *g* Substanz gaben 0·4566 *g* CO_2 und 0·1314 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{24}O_5$
C.....	65·76	66·23
H.....	7·71	7·75
O	—	26·02
		100 %

Methylderivat: 0·1758 *g* Substanz gaben 0·4201 *g* CO_2 und 0·1174 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{22}O_5$
C.....	65·16	65·30
H.....	7·43	7·48
O.....	—	27·22
		100 %

Damit scheint uns der Beweis erbracht zu sein, dass die Glycole $C_6H_4 \begin{matrix} OR(1) \\ CHOHC(CH_3)_2CH_2OH\ (2) \end{matrix}$ vorlagen. — Versuche, die Dibenzoate darzustellen, misslangen.

Wie zu erwarten, war es also nur der phenolartige Charakter des Salicylaldehydes gewesen, der die Condensation hinderte. Um aber einen weiteren Beweis zu liefern, dass die Orthostellung einen maßgebenden Einfluss nicht ausübe, wurde noch

Digitized by Google

die Einwirkung von alkoholischem Kali auf *o*-Nitrobenzaldehyd und Isobutyraldehyd

untersucht. Das Gemisch von 6·2 *g* Isobutyraldehyd und 20 *g* *o*-Nitrobenzaldehyd[1] wurde mit Alkohol versetzt, bis aller Nitrobenzaldehyd gelöst war, dann allmählich die berechnete Menge von $6^1/_2$ procentigem alkoholischen Kali eingetragen. Nach 12 Stunden war der Geruch nach Isobutyraldehyd verschwunden, zugleich hatte sich die Flüssigkeit ziemlich stark gebräunt; es wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, hierauf der Alkohol abdestilliert und der Rückstand *(A)* nach Wasserzusatz ausgeäthert. Nachdem vom getrockneten Auszug der Äther wieder abdestilliert war, hinterblieb eine aromatisch riechende, schwarz gefärbte, dickliche Masse, die nach $1^1/_2$ Monaten zum Theile zu derben Krystallen erstarrte. Es wurde nun auf verschiedene Art versucht, diese Krystalle zu reinigen, doch ergab sich die Schwierigkeit, dass die Verunreinigungen in fast allen Lösungsmitteln dieselbe Löslichkeit besaßen wie die Substanz. Schließlich gelang es, mit Hilfe von Toluol ein reineres Product zu erhalten. Der Krystallbrei wurde auf Thonteller aufgestrichen und hier oftmals mit dem Lösungsmittel verrieben. Dann wurde das reinere Product etwa zwanzigmal aus demselben Solvens von heiß auf kalt umkrystallisiert. Schließlich wurden derbe, gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkte 75° erhalten. Da sich die Substanz als lichtempfindlich erwies, wurde unter Lichtabschluss gearbeitet.

Der oben mit *A* bezeichnete wässerige Rückstand wurde nach der Ausätherung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, dann mit Wasserdampf destilliert. Im Destillate wurde Isobuttersäure (durch das Silbersalz) und eine gang geringe Menge von *o*-Nitrobenzoesäure (durch den Schmelzpunkt) nachgewiesen.

Da die Reinigungsversuche der Krystalle mit großen Substanzverlusten verbunden waren, konnten Derivate des erhaltenen Körpers nicht dargestellt werden. Wir mussten uns daher mit der Analyse begnügen.

[1] Bezogen von Kahlbaum.

Digitized by Google

0·1325 *g* Substanz gaben 0·2841 *g* CO_2 und 0·0777 *g* H_2O.
0·2100 *g* Substanz gaben 0·0134 *g* N = 11·5 *cm*³ (456 *mm*, 16°).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_4$
C.....	58·48	58·67
H.....	6·75	6·67
N.....	6·36	6·22
O.....	—	28·44
		100 %

Diese Zahlen in Verbindung mit dem Nachweise der Isobuttersäure erlauben wohl den Analogieschluss, dass die Reaction, wie erwartet, in folgendem Sinne verlaufen war:

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\ (1)\\CHO\ (2)\end{matrix} + 2\,CH(CH_3)_2CHO + KOH =$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CHOH\,C(CH_3)_2CH_2OH\end{matrix} + CH(CH_3)_2COOK.$$

Die Bildung dieses Glycols ist wohl ein weiterer Beweis für die Berechtigung der Vermuthung, dass nur der Phenolcharakter des Salicylaldehydes das Zustandekommen der Reaction verhindert habe.

Die Einwirkung von Kaliumcarbonat auf alkylierten *o*-Oxybenzaldehyd und Isobutyraldehyd.

Die Versuche wurden mit dem Äthylderivat des Salicylaldehydes durchgeführt.

Zum Aldehydgemische (je ein Molecül) wurde ein gleiches Volum starker Pottaschelösung zugefügt; dabei erwärmte sich die Flüssigkeit kaum. Nach drei Tagen Schüttelns zeigte sich eine Contraction der Aldehydschichte, zugleich wurde sie zäher. Nach weiteren 24 Stunden war die Reaction beendet. Wurde gesättigte Pottaschelösung verwendet, so trat die Reaction, allerdings unter schwacher Bräunung bereits nach 18 Stunden ein. Das Reactionsproduct wurde alsdann in Äther aufgenommen, von der Pottascheschichte im Scheidetrichter getrennt und mit

Digitized by Google

Wasser nachgewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet. Der ätherische Auszug wurde dann ins Vacuum gebracht, bis der Äther abgedunstet war. Bei längerem Stehen erstarrte der Rückstand zum Theile zu pulverigem, weißen Krystallmehl. Durch Waschen mit Eisessig wurde es vom anhaftenden Öle getrennt und zur Analyse aus Aceton umkrystallisiert.

0·1853 *g* Substanz gaben 0·4902 *g* CO_2 und 0·1497 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{18}O_3$
C.....	70·67	70·27
H.....	8·07	8·11
O.....	—	21·62
		100 %

Das feste Aldol hat geringes specifisches Gewicht, ist leicht löslich in Chloroform, weniger in Aceton und Äther, fast unlöslich in Alkohol und den übrigen gangbaren Solventien. Es schmilzt unter Zersetzung bei 190 bis 193°.

Eine Raoult-Beckmann'sche Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode ergab folgende Daten:

Lösungsmittel: Äthylenbromid. $K = 6320$.

Gewicht des Lösungsmittels	Eingebrachte Substanz in Gramm	Beobachtete Erhöhung	Gefundenes Molecular-gewicht	Berechnetes Molecular-gewicht
46·92	0·1288	0·07°	250	222
46·92	0·3578	0·20°	240	—

Reduction des Aldols.

Zum Constitutionsnachweis wurde das Aldol reduciert; es stand zu erwarten, dass das Glycol erhalten werde:

$$C_6H_4(OC_2H_5)CHOH\,C(CH_3)_2CHO + H_2 = \\ = C_6H_4(OC_2H_5)CHOHC(CH_3)_2CH_2OH.$$

Das Aldol wurde in Weingeist gelöst, als Reductionsmittel diente Aluminiumamalgam. Nach beendigter Einwirkung wurde

Digitized by Google

von der ausgeschiedenen Thonerde abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen, hierauf der Alkohol abdestilliert, der Rückstand nach Wasserzusatz ausgeäthert und vom getrockneten Auszug der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vacuum fractioniert. Es ergab sich, dass ein großer Theil des Aldols nicht angegriffen worden war; eine kleine Partie jedoch destillierte unzersetzt über, sie zeigte den richtigen Siedepunkt des Glycols (bei 14 *mm* Druck 198°). Nach nochmaliger Destillation wurde sie analysiert.

0·1511 *g* Substanz gaben 0·3872 *g* CO_2 und 0·1088 *g* HO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{20}O_3$
C.....	69·90	70·08
H.....	9·00	8·92
O.....	—	21·00
		100%

Es lag also das Glycol vor, womit der Constitutionsbeweis für das Aldol geliefert ist.

Es bleibt uns noch die angenehme Pflicht, unserem verehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, für das Wohlwollen und die Liebenswürdigkeit zu danken, mit der er uns unterstützt hat. Ebenso sind wir Herrn Dr. Pomeranz und dem vor kurzen verstorbenen Dr. L. Kohn für viele Rathschläge zu Dank verpflichtet.

Digitized by Google

Über Einwirkung von Aldol und Crotonaldehyd auf Phenylhydrazin

von

Giovanni Battista Trener.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Adolf Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. November 1900.)

Frisch bereitetes Aldol und Phenylhydrazin wurden im Moleculargewichtsverhältnisse direct zusammengemischt. Starke Erwärmung (60 bis 70°) und Wasserabspaltung trat sofort ein.

Die Mischung wurde zuerst in Äther aufgelöst, die Lösung sorgfältig mit Kaliumcarbonat getrocknet und, nachdem die Hauptmenge des Äthers im Wasserbade abdestilliert worden war, entfernte man auch die letzten Spuren des Lösungsmittels, indem das ölige Product in dem vorbereiteten Fractionierdestillationsapparate unter vermindertem Drucke und schließlich unter 16 *mm* Vacuum zwei Tage lang, zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 25 bis 30° stehen gelassen wurde. So wurde das nachtheilige Blasenwerfen bei der Destillation vermieden. Nun schritt man zur fractionierten Destillation unter einem 16 bis 18 *mm*-Druck. Die Temperatur stieg sehr rasch bis zu 130°, worauf sie für lange Zeit constant blieb; dabei war aber eine sorgfältige Regulierung der Temperatur des Ölbades erforderlich.

Es wurden drei Fractionen aufgesammelt: von 30 bis 130°, von 130 bis 131° und schließlich von 131 bis 160°; die erste, aus bloß einem Paar Tropfen bestehende Fraction war wohl nichts anderes als Wasser, Aldol u. s. w.; die zweite Fraction bestand aus einer gelben, ziemlich leicht beweglichen Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche; die dritte war mehr röthlich gefärbt.

Digitized by Google

Die Ergebnisse einer vorläufigen Elementaranalyse der zweiten Fraction waren folgende:

Substanz .....0·1909 *g*.

	In 100 Theilen
CO_2 .....0·5182 *g*;	C : 74%
H_2O .....0·1338 *g*;	H : 7·2%,

die wohl für die Formel $C_{10}H_{12}N_2$ sprechen.

Die Fraction II wurde nun ein zweites- und ein drittesmal fractioniert, wobei immer die Fraction 130 bis 132° (unter 18 *mm* Druck) aufgefangen wurde.

Die Elementaranalyse des so gereinigten und im Exsiccator bis zum constanten Gewichte getrockneten Productes gab:

Substanz ....0·1561 *g*.
CO_2.....0·4292 *g*, d. i. 0·1162 *g* C.
H_2O .....0·1030 *g*, d. i. 0·0114 *g* H.

Für $C_{10}H_{12}N_2$ berechnete Procente: C 75·0.
H 7·5.
Gefundene Procente: C 74·3.
H 7·4.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas gab:

Substanz 0·1576 *g*.

	Gefunden	Berechnet
$N = 21·49\ cm^3 = 0·0270\ g$;	17·3%	17·5%

Die dritte Fraction wurde ebenfalls verbrannt und gab folgende Resultate:

Substanz ....0·1601 *g*.

	In 100 Theilen
CO_2 .....0·4249 *g*, d. i. 0·1177 *g* C;	73·8%
H_2O .....0·1145 *g*, d. i. 0·1272 *g* H;	7·7%

Im Destillierkolben blieb eine reichliche Menge von braunem, nach Erkalten sprödem Harze zurück, von welcher die höher siedende Fraction getrennt werden musste.

Digitized by Google

Dieses Harz, den bekannten Aldehydharzen analog, ist in concentrierten Säuren, in Äther und Alkohol löslich.

Die Ausbeute war, wie gesagt, für die drei Fractionen sehr verschieden; die erste war eine verschwindend kleine, die zweite etwa 40 bis 50%, die dritte kaum 10%. Für weitere Versuche wurde nur die Fraction 130 bis 132° benützt, deren Product als:

1 Aldol + 1 Phenylhydrazin—2 Wasser

aufzufassen ist.

Der reine Körper ist ein schwachgelbliches Öl; in Wasser ist er vollkommen unlöslich, leicht löslich dagegen in Benzol, Äther, Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Gegen Kali ist das Öl auch beim Kochen unveränderlich, an der Luft wird es bald röthlich bis rothbraun, nur in zugeschmolzenen Kügelchen erhält sich die ursprüngliche schöne gelbliche Färbung. Alle Versuche, den Körper im krystallinischen Zustande zu erhalten, haben versagt.

Auf andere Weise war es aber möglich, einen Körper, der wahrscheinlich als eine polymere Modification der Base zu betrachten ist, als festes leichtes Pulver zu erhalten.

Gleiche Molecüle Aldol und Phenylhydrazin wurden unter Abkühlung zusammengemischt; Wasser spaltete sich ebenfalls ab. Nach fünf Wochen wurde die Masse, die unterdessen vollkommen verharzt und erstarrt war, mit Alkohol behandelt; die Harze lösen sich leicht auf, ein leichtes hellgelbes Pulver bleibt zurück. Das Pulver, durch Absaugen, Digerieren und Nachwaschen mit Alkohol von den Harzen vollkommen befreit, wurde im Vacuum getrocknet und verbrannt.

Substanz ....0·2035 *g*.

		Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2$
H_2O.....0·1393 *g*;	H =	7·6%	7·5%
CO_2.....0·5576 *g*;	C =	74·7%	75%.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

Substanz ... 0·2422 *g*.

N.....39 cm^3 = 0·0421 *g* N = 17·5%.

Digitized by Google

Das gelbe, leichte, geschmack- und geruchlose, bei 157° schmelzende Pulver ist auffälligerweise in Alkohol und Äther vollkommen unlöslich; bei einem Drucke von 18 *mm* im Ölbade erhitzt, geht es als eine röthliche Flüssigkeit bei der Temperatur von 130° über, die, wie die Elementaranalyse gezeigt hat, der Formel $C_{10}H_{12}N_2$ entspricht; offenbar hat man hier einen Dissociationsvorgang vor sich.

Substanz .....0·2138 *g*.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$
CO_2.....0·5820 *g*;	C = 74·2%	75%
H_2O .....0·1423 *g*;	H = 7·4%	7·5%.

Beide Producte, das flüssige und das feste, entstehen also aus 1 Molecül Aldol + 1 Molecül Phenylhydrazin durch Abspaltung von 2 Molecülen Wasser.

Um den richtigen Gang der Reaction zu kennen, war es nicht ohne Interesse, zu wissen, ob die 2 Molecüle Wasser gleichzeitig, schon am Anfange, sich abspalten oder eines davon erst später beim Fractionieren. In der That bemerkt man bei der fractionierten Destillation keine Wasserabspaltung, und wenn einige Gramm Aldol und Phenylhydrazin im Verhältnisse von 1 Molecül zu 1 Molecül langsam zusammengebracht, dann sorgfältig mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet werden, so lässt sich aus der gemessenen Chlorcalciumlösung ziemlich genau quantitativ berechnen, dass man wirklich 2 Molecüle Wasser vor sich habe.

Die Constitutionsformel des flüssigen Productes wäre also entweder

$$CH_3.CH:CH.CH:N.NH.C_6H_5,$$

oder die geschlossene Kette nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3.CH.OH.CH_2.COH \\ C_6H_5.NH \quad . \quad NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3.CH.CH_2.CH \\ C_6H_5.N \text{———} N \end{matrix} + 2H_2O.$$

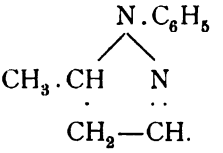
Zu Gunsten der geschlossenen Kette sprechen die große Beständigkeit der Base und die charakteristische Pyrazolinreaction. Um die Beständigkeit der Base zu prüfen, wurde

Digitized by Google

dieselbe mit concentrierter Salzsäure am Rückflusskühler sechs Stunden lang erhitzt, wobei kein Geruch von Crotonaldehyd, noch von anderen Körpern wahrnehmbar wurde. Über die Pyrazolinreaction siehe unten.

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn[1] gab den Wert 161 (berechnet 160). Einige Moleculargewichtsbestimmungen des festen Productes nach mehreren Methoden haben keine befriedigenden Resultate gegeben; die Dissociationsfähigkeit der Base spielt hier gewiss eine Rolle.

Die flüssige Base wäre also als ein Pyrazolinderivat aufzufassen, und zwar als 1-Phenyl-5-Methylpyrazolin:



In der Literatur ist eine Base 1-Phenyl-3-Methylpyrazolin von L. Knorr und Duden[2] bereits bekannt, welche, gleichwie die meine, in reinem Zustande Fehling'sche Lösung nicht reduciert; die rohen Basen aber zeigen starke, reducierende Eigenschaften.

Condensation von Crotonaldehyd und Phenylhydrazin.

$$CH_3.CH:CH.COH+C_6H_5.NH.NH_2 = C_{10}H_{12}N_2+H_2O.$$

Der Versuch wurde in derselben Weise, wie oben beim Aldol und Phenylhydrazin beschrieben wurde, ausgeführt.

Nach Moleculargewichtsverhältnis wurden die zwei Körper zusammengemischt; die Mischung erwärmte sich unter Wasserabspaltung sehr rasch (68°).

Die ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther zuerst im Wasserbade, dann im Vacuum abgedampft, und das dicke Öl unter 18 *mm* Druck im Ölbade fractioniert.

Der Gang der Desillation war derselbe wie beim Aldol und Phenylhydrazin. Die Fraction 130 bis 131° wurde nochmals

[1] Monatshefte für Chemie, 1899, S. 505.

[2] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 26. Jahrg., Bd. I, 1893, S. 106 bis 108.

Digitized by Google

fractioniert, bis zum constanten Gewichte getrocknet und der Analyse unterworfen.

Substanz .....0·2042 *g*.

		Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2$
CO_2 .....0·5615 *g*;	C =	75·0%	75%
H_2O .....0·1368 *g*;	H =	7·45%	7·5%.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab:

Substanz 0·1054 *g*.

	Berechnet
N = 0·0181 *g* (15·55 *cm*³) = 17·25%;	17·5%.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Base sind genau dieselben des oben beschriebenen Körpers. Crotonaldehyd liefert also dasselbe Product wie Aldol.

Methylphenylpyrazolindibromid.

Da reines Brom auf das Methylphenylpyrazolin zu heftig einwirkt, wurde die Base in reinem Chloroform gelöst, und unter starker Abkühlung auf ein Molecül der Base 2 Br langsam zugegeben.

Die Lösung wurde einen Tag lang an einem kühlen Orte stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Kryställchen sind in Chloroform unlöslich. Der Krystallbrei wurde vom Lösungsmittel durch Absaugen getrennt, und die zurückgebliebene feste Masse mit möglichst wenig Chloroform nachgewaschen und auf Thonplatten gestrichen. Diese Operation wurde solange wiederholt, bis die zuerst dunkelgrün gefärbte Krystallmasse vollkommen weiß wurde. Für die Analyse wurde das Product noch aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 30—40% der Theorie. Die entstandene Verbindung scheint ein Additionsproduct zu sein, da bei der Reaction kein Bromwasserstoff sich entwickelt hat.

Eine Halogenbestimmung nach Carius gab:

Substanz .....0·2400 *g*.

		Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2Br_2$
AgBr .....0·2665 *g*;	Br =	49·3%	49·0%.

Digitized by Google

Das Methylphenylpyrazolindibromid schmilzt bei 198°, ist beim Tageslichte ziemlich leicht zersetzbar; röthliche Färbung tritt ein; es ist leicht löslich in Alkohol, in heißem Wasser, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Eisessig.

Von concentrierten Säuren wird es stark angegriffen und aufgelöst; die Lösung bekommt eine schöne röthliche Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser gleich verschwindet,

Jodäthyladditionsproduct.

$C_{10}H_{12}(C_2H_5J)_2N_2$.

Jodäthyl reagiert in der Wärme auf die Base sehr stark ein. Wenn man C_2H_5J und $C_{10}H_{12}N_2$ im Verhältnisse von 2 Molecülen zu 1 Molecül am Rückflusskühler gelinde erwärmt, tritt die Reaction sehr heftig ein, und die Flüssigkeit verwandelt sich sofort in eine schwarze Masse, die spärliche Krystalle enthält. Durch wiederholtes Absaugen und Umkrystallisieren wurde ein weißes krystallinisches Pulver isoliert, das einen abnorm hohen Gehalt von Jod (88%) enthielt.

Viel ruhiger, aber auch außerordentlich langsam reagieren beide Körper in der Kälte. Es bildet sich zuerst nach einigen Tagen ein dickes, consistentes Öl; keine Spur von Krystallen ist zu bemerken, auch aus einer alkoholischen Lösung krystallisiert nichts aus. Erst nach 2 bis 3 Wochen scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus.

Da dieses in Chloroform unlöslich, das harzige Product dagegen sehr leicht löslich ist, bot nunmehr die Reinigung keine Schwierigkeit. Die rohe, durch Absaugen erhaltene krystallinische Masse wurde mit Chloroform sorgfältig nachgespült, bis sie vollkommen weiß wurde. Das krystallinische Pulver wurde darnach im Vacuum getrocknet und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Halogenbestimmung nach Carius gab folgende Resultate:

Substanz ...0·1450 *g*.

		Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}(C_2H_5J)_2N_2$
AgJ .....0·1451 *g*;	J =	54%	53·8%

Digitized by Google

Das Jodäthyladditionsproduct ist vollkommen weiß, färbt sich aber am Lichte bald violett; bei 230° zersetzt es sich ohne zu schmelzen, indem sich violette Dämpfe von Jod entwickeln.

Phenylmethylpyrazolinchlorhydrat.

$C_{10}H_{12}(HCl)_2N_2$.

Die Base wurde mit stark verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler einige Stunden gelinde erwärmt. Das Phenylmethylpyrazolin löst sich allmählich auf, die Hauptmenge aber bleibt als harziger Rückstand zurück. Die rothbraune Lösung wurde abfiltriert, im Vacuum über festem Kali abgedampft und solange, bis der Geruch von Salzsäure ganz verschwunden war, getrocknet. Die braune Masse wurde in Alkohol aufgelöst, im Vacuum abgedampft, und der fast trockene Rückstand auf eine Thonplatte gestrichen und wiederum in Alkohol aufgelöst.

Die alkoholische Lösung von dem so gereinigten Producte wurde am Rückflusskühler mit Thierkohle erhitzt, bis vollkommene Entfärbung eintrat. Ein neuer Zusatz von frischer Thierkohle ist manchmal nothwendig. Die wasserhelle Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure adgedampft und der trockene Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisieren und Streichen auf Thonplatten in der Form von dünnen, leichten, glänzenden Plättchen rein gewonnen.

Eine Halogenbestimmung nach Carius gab folgende Zahlen:

Substanz .....0·1025 *g*.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}(HCl)_2N_2$
AgCl .....0·1301 *g*;	Cl = 30·07%	30·4%.

Die Ausbeute war infolge der Bildung von reichlichen harzigen Producten, was bei dem oben beschriebenen Verfahren unvermeidlich ist, eine äußerst geringe (etwa 5%). Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich und fällt direct aus einer Silbernitratlösung Chlorsilber aus.

Digitized by Google

Condensation von Phenylmethylpyrazolin und Benzaldehyd.

$$C_{10}H_{12}N_2 + C_6H_5.CHO = C_{17}H_{16}N_2 + H_2O.$$

Die Base wurde mit Benzaldehyd im Moleculargewichtsverhältnisse zusammengemischt und am Rückflusskühler 1 bis 2 Stunden gelinde erwärmt. Wasser spaltet sich bald ab. Nach dem Erkalten bleibt eine braune krystallinische Masse zurück. Durch Absaugen wurde der größte Theil der Verunreinigung entfernt, und die krystallinische, aus gelben, langen Prismen bestehende Masse mehrmals auf Thonplatten gestrichen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Das so gereinigte Product wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

Substanz ..... 0·2052 *g*.		Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$
CO_2 ..... 0·6079 *g*;	C =	82%	82·3%
H_2O ..... 0·1212 *g*;	H =	6·6%.	6·5%.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas gab folgende Ergebnisse:

Substanz 0·2231 *g*.	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$
N = 0·0249 *g*;	11·5%	11·2%.

Die Krystalle schmelzen bei 140°, sind in Chloroform und Benzol leicht löslich, in Wasser und Eisessig unlöslich.

Die Pyrazolinderivate zeigen die von Knorr[1] und Duden,[2] Fischer und Knoevenagel[3] als für Pyrazoline charakteristisch angegebenen Reactionen.

[1] L. Knorr, Notiz über Pyrazolinreaction. Ber. der Deutschen chemischen Gesellschaft, 26. Jahrg., Bd. 1, 1893. S. 100 bis 103.

[2] L. Knorr und P. Duden, Pyrazolinderivate aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen. Ibidem, S. 106 bis 108.

[3] Fischer und Knoevenagel, Über die Verbindungen des Phenylhydrazins mit Acroleïn etc. Liebigs Annalen, Bd. 239, 1887. S. 196 bis 198.

Digitized by Google

Eine Lösung der Basen in concentriertem Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure mit einer Kaliumbichromat- oder Eisenchloridlösung versetzt, scheidet sofort einen dunkel gefärbten, gewöhnlich rothbraunen oder dunkelbraunen Niederschlag ab. Bei stark verdünnten Lösungen der Basen und wenn man die oxydierende Lösung vorsichtig zugibt, bekommt man keinen Niederschlag, sondern eine schöne violette Färbung, welche bei nur mäßig verdünnten Lösungen eine prächtig fuchsinrothe bis rothbraune ist.

In Wasser und in der Hitze dissociieren die Salze sehr leicht; auf Zusatz von Wasser oder beim Kochen verschwindet die schöne Färbung (erscheint aber wieder, im ersten Falle beim Zufügen von concentrierter Säure), sowie die Niederschläge rasch schmutzig grau oder dunkelbraun werden; auch bei längerem Stehen verschwindet die röthliche Farbe und geht in eine gelbbraune über. Die fraglichen Farbstoffe wären nach Knorr Salze von Basen, welche durch Verkettung zweier Pyrazolinreste entstehen; in dieser Richtung habe ich keine Versuche gemacht.

Am besten habe ich die Reaction in der Weise ausgeführt, indem ich in eine nach Belieben verdünnte alkoholische Lösung der Base tropfenweise Eisenchlorid und Schwefelsäure zugefügt habe. Auch ein mit Salzsäure und Eisenchlorid oder Kaliumbichromatlösung befeuchteter Streifen Filtrierpapier nimmt in Berührung mit der Base prächtige, blaue, rosarothe bis grüne Farbennuancen an.

Die Pyrazolinreaction ist sehr empfindlich; die kleinste Spur der Base genügt, um eine rosaviolette Färbung hervorzurufen; es sei aber hier bemerkt, dass die Reinheit des Präparates maßgebend für die Schönheit und die Empfindlichkeit der Reaction ist. Bei stark verdünnten Lösungen ist es nothwendig, sehr vorsichtig zu arbeiten; ein Überschuss von Oxydationsmitteln entfärbt, bei etwas stärkeren Lösungen der Base lässt er Trübung und eine gelbbraune Färbung eintreten.

Das Eintreten der Reaction scheint, nach Knorr, von der Anwesenheit des Benzolrestes in der Stellung —1— bedingt zu sein; auch bei seinen Pyrazolinderivaten wäre (siehe oben) für den Benzolrest die —1—-Stellung anzunehmen.

Digitized by Google

1-Phenyl-5-Methylpyrazolin scheint sich aber schon an der Luft leicht zu oxydieren; eine stark verdünnte Lösung der Base in concentriertem Chlorwasserstoff wird bei längerem Stehen (nach 5 bis 6 Stunden) zuerst rein blau, dann rosaroth bis fuchsinroth und schließlich grün bis gelblichbraun.

Es sei mir hier gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Hofrath Adolf Lieben für die liebenswürdige Anregung und Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

XXIII. SITZUNG VOM 16. NOVEMBER 1900.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. E. Weiß übersendet als Leiter der in Tirol vorgenommenen Beobachtungen bezüglich der Leoniden folgendes Telegramm de dato Bozen, 16. November:

»In den Morgenstunden des 14. und 15. einzelne versprengte Leoniden gesehen. Heute früh Schnee«.

Das c. M. Herr Prof. G. Haberlandt übersendet eine Arbeit aus dem botanischen Institute der k. k. Universität in Graz von Herrn Josef Müller, welche den Titel führt: »Über die Anatomie der Assimilationswurzeln von *Taeniophyllum Zollingeri*«.

Das w. M. Herr Director Prof. R. v. Wettstein legt eine Abhandlung des Herrn Dr. A. v. Hayek vor, betitelt: »Die Centaurea-Arten der österreichisch-ungarischen Monarchie«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht drei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

I. »Über die Condensation des Isobutyraldehydes mit Propionaldehyd«, von Herrn Dr. Moriz Kohn.
II. »Über die Condensation von Isovaleraldehyd mit Acetaldehyd«, von Herrn Alfred Wogrinz.
III. »Über die Condensation von Isobutyraldehyd mit Crotonaldehyd«, von Herrn Richard Plattensteiner.

Digitized by Google

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Erdmann H., Dr., Lehrbuch der anorganischen Chemie. 2. Auflage. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn. 1900. 8.

Haeckel E., Kunstformen der Natur. 5. Lieferung. Leipzig und Wien. 4°.

Němec B., Dr., Studie o dráždivosti rostlinné plasmy. Prag, 1900. 8°.

Studnička F. J., Dr., Prager Tychoniana. Prag, 1900. 8.

Digitized by Google

XXIV. SITZUNG VOM 22. NOVEMBER 1900.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. XXI, Heft 8 (August 1900).

Herr Dr. Franz Schaffer legt eine Abhandlung vor, welche den Titel führt: »Geologische Studien im südöstlichen Kleinasien und in Nordsyrien«. (Ausgeführt auf einer Reise im Herbste 1900.)

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Herrn Adolf Franke: »Über die Einwirkung von Natronlauge auf α-Oxyisobutyraldehyd«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Zuckerkandl überreicht eine Arbeit, betitelt: »Zur Morphologie des Musculus ischiocaudalis«.

Herr Dr. Karl Linsbauer, Assistent am pflanzenphysiologischen Institute der Wiener Universität, legt eine im genannten Institute ausgeführte Abhandlung vor, betitelt: »Zur Anatomie von *Cassiope tetragona* Don.«

Das w. M. Herr Hofrath E. Weiß erstattet einen vorläufigen Bericht über den Erfolg der Expeditionen zur Beobachtung der Leoniden.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Astronomical Laboratory at Groningen, Publications, Nos 1, 2, 3. Groningen, Hoitsema brothers, 1900. 4°.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Natronlauge auf das Propanal-2-Methyl-2-Oxy

(Ein Analogon der Reaction Cannizzaros in der Fettreihe)

von

Dr. **Adolf Franke.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(**Vorgelegt in der Sitzung am 22. November 1900.**)

Die Aldehyde der Fettreihe unterscheiden sich von den Aldehyden cyklischer Verbindungen besonders in ihrem Verhalten gegen Alkali. Während die ersteren mit Ausnahme des Formaldehydes, der überhaupt eine gesonderte Stellung einnimmt, in allen bis jetzt untersuchten Fällen durch Alkali oder alkalisch reagierende Körper (Pottasche z. B.) zunächst immer Aldolcondensation[1] erleiden, geben die letzteren, die Aldehyde cyklischer Verbindungen, beim Behandeln mit wässerigem oder alkoholischem Alkali glatt den entsprechenden Alkohol und die entsprechende Säure. So liefert Benzaldehyd Benzylalkohol und Benzoesäure (Cannizzaros Reaction[2]), Furol Furylalkohol und Benzschleimsäure.[3]

Es schien mir nun von Interesse, festzustellen, ob dieser Unterschied im Verhalten der Aldehyde darauf zurückzuführen sei, dass in dem einen Falle die Aldehydgruppe mit einem Ringcomplex, im anderen mit einer offenen Kette verbunden ist, oder

---

[1] Lieben, Monatshefte für Chemie, XVII, S. 88 ff. und dessen Schüler, ebenda, XVII, XVIII, XIX, XX.

[2] Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXVIII, 129; XC, 252, XCII, 113.

[3] H. Schiff, Annalen der Chemie und Pharmacie, 239, 374; 261, 254; v. Wissel und Tollens, ebenda, 272, 291.

Digitized by Google

ob die Ursache des verschiedenen Verhaltens darin zu suchen sei, dass bei den bis jetzt untersuchten Fettaldehyden an dem der benachbarten Kohlenstoffatome (α-Kohlenstoffatome) ein Wasserstoffatom sich befindet — was ja zur Aldolbildung im Sinne der Lieben-Zeisel'schen Regel nöthig ist —, während bei den aromatischen Aldehyden an jenen Kohlenstoff kein Wasserstoff gebunden ist.

Zur Entscheidung dieser Frage musste zunächst ein geeigneter Fettaldehyd ausfindig gemacht werden, der einerseits der Bedingung, am α-Kohlenstoff kein Wasserstoffatom gebunden zu haben, entspräche und anderseits nicht, wie beispielsweise das Chloral durch Alkali in Körper mit einer geringeren Anzahl von Kohlenstoffatomen zerfalle. Als solcher bot sich der kürzlich von mir dargestellte α-Bromisobutyraldehyd (Propanal-2-Methyl-2-Brom[1]), beziehungsweise der α-Oxyisobutyraldehyd (Propanal-2-Methyl-2-Oxy[2]) dar:

$$CH_3.\overset{\overset{Br}{|}}{C}.CHO, \qquad CH_3.\overset{\overset{OH}{|}}{C}.CHO$$
$$\underset{|}{CH_3} \qquad\qquad \underset{|}{CH_3}$$

Die Versuche, welche mit dem letzteren ausgeführt wurden und im folgenden (experimentellem Theile) näher beschrieben werden sollen, haben ergeben, dass dieser Aldehyd beim Behandeln mit Natronlauge glatt den zugehörigen Alkohol (*as*-Dimethyläthylenglycol, Propan-1, 2-Diol-2-Methyl) und die entsprechende Säure (α-Oxyisobuttersäure, Propansäure-2-Methyl-2-Oxy) liefert, und zwar in den Mengenverhältnissen, welche der Gleichung:

$$2(CH_3)_2.C(OH).CHO + NaOH =$$
$$= (CH_3)_2.C(OH).CH_2OH + (CH_3)_2.C(OH)COONa$$

entsprechen.

Der α-Oxyisobutyraldehyd verhält sich demnach gegen Alkalien ebenso, wie die Aldehyde cyclischer Verbindungen,

[1] Monatshefte fhr Chemie, 1900, S. 81 f.

[2] Ebenda, 1900.

Digitized by Google

eine der Cannizzaro'schen analoge Reaction tritt auch bei Fettaldehyden ein, vorausgesetzt, dass sie den oben angeführten Bedingungen entsprechen.

Der beschriebene Reactionsverlauf zwischen α-Oxyisobutyraldehyd und Natronlauge ist zugleich auch geeignet, jene eigenthümliche Veränderung, welche der Isobutyraldehyd bei der Einwirkung von alkoholischem Kali erleidet, verständlich zu machen. Derselbe wird bekanntlich durch das genannte Agens glatt in die Isobuttersäure und einen zweiwertigen Alkohol (Octoglycol, $C_8H_{18}O_2$) übergeführt (Fossek'sche Reaction[1]).

Die Constitution des Glycols wurde seinerzeit[2] von mir aufgeklärt und in einer späteren Arbeit gezeigt, dass das Alkali gemäß der von Lieben schon früher geäußerten Ansicht[3] — auch in Form von alkolholischem Kali oder Natron angewendet — zunächst aldolisierend auf Isobutyraldehyd einwirkte, und dass das hiebei entstehende — isolierte — Isobutyraldol bei weiterer Behandlung mit alkalischem Kali oder Natron in Isobuttersäure und Octoglycol umgewandelt werde.[4] Damit war zweifellos festgestellt, dass als erstes Zwischenproduct bei der Fossek'schen Reaction das Isobutyraldol anzusehen sei.

Dieses Isobutyraldol nun, in welches der Isobutyraldehyd bei der Einwirkung von alkoholischem Kali oder Natron vollständig und glatt umgewandelt wird, sofern man durch gute Kühlung eine weitere Einwirkung des Alkalis hintanhält, besitzt eine dem α-Oxyisobutyraldehyd ähnliche Constitution, da es am α-Kohlenstoffatome auch kein Wasserstoffatom enthält; es ist also von vorneherein nicht unwahrscheinlich, dass es sich bei weiterer Einwirkung von Alkali demselben analog verhalten werde.

[1] Monatshefte für Chemie, 1883, S. 663; dieselbe tritt auch bei Anwendung eines Gemenges von Isobutyraldehyd (2 Molecüle) und einem anderen Aldehyd (1 Molecül) — wenn auch weniger glatt — ein, und es lässt sich das im folgenden betreffs des Herganges der Reaction Gesagte auch auf diese Fälle mutatis mutandis anwenden.

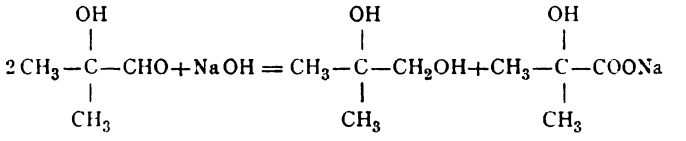
[2] Monatshefte für Chemie, 1896, S. 85.

[3] Ebenda, 1896, S. 8 f.

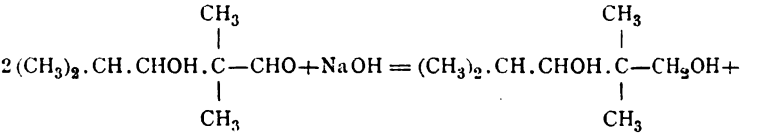
[4] Ebenda, 1896, S. 666 f.

Digitized by Google

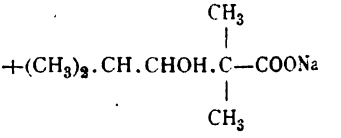
Und in der That steht die Bildung des Octoglycols aus Isobutyraldol in vollkommener Übereinstimmung mit der Bildung des *as*-Dimethyläthylenglycols aus α-Oxyisobutyraldehyd:



as-Dimethyläthylenglycol — α-Oxyisobuttersaures Natron

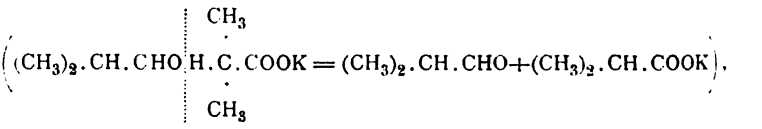


Octoglycol



Natriumsalz der Oxysäure $C_8H_{16}O_3$.

Aber auch die Bildung der Isobuttersäure lässt sich mit der der α-Oxyisobuttersäure in Einklang bringen, wenn man die Annahme macht, dass die Oxysäure $C_8H_{16}O_3$, welche bei völlig gleichartigem Reactionsverlaufe aus Isobutyraldol entstehen müsste (siehe die oben angeführte Gleichung) und auch thatsächlich immer in geringer Menge entsteht, nicht beständig sei, sondern durch Alkali in Isobuttersäure und Isobutyraldehyd zerlegt werde



welch letzterer dann wieder in Isobutyraldol, beziehungsweise Octoglycol und Oxysäure übergeführt würde u. s. w., bis

Digitized by Google

endlich der Aldehyd vollständig in Glycol und Isobuttersäure umgewandelt wäre.[1]

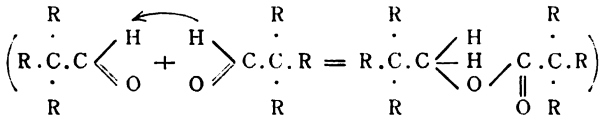
Mit dieser Annahme des Reactionsverlaufes steht auch das Mengenverhältnis des nach vollendeter Reaction gebildeten Glycols (1 Molecül) sowohl, als der Isobuttersäure (1 Molecül) zum angewendeten Aldehyde in vollständiger Übereinstimmung, denn nach einfacher Überlegung lässt sich auf Grund des oben Gesagten die Menge des Aldehydes, welcher in Glycol verwandelt wird *(x)*, nach folgender Gleichung berechnen, wenn man die Gesammtmenge des angewendeten Aldehydes gleich 1 setzt:

$$x = \frac{1}{2} + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{2^5} + \ldots = \frac{2}{3}.$$

In gleicher Weise ergibt sich die in Isobuttersäure verwandelte Menge *(y)*:

$$y = \frac{1}{4} + \frac{1}{4^2} + \frac{1}{4^3} + \ldots = \frac{1}{3}.$$

Was die »zugleich oxydierende und reducierende Wirkung« des Alkalis auf die aromatischen und die im vorhergehenden besprochenen Fettaldehyde anlangt, vermöge welcher dieselben in den Alkohol und in die Säure mit gleicher Kohlenstoffanzahl übergeführt werden, so schließe ich mich der von dem leider so früh verstorbenen Dr. Leopold Kohn ausgesprochenen Meinung[2] an, dass hiebei zunächst Estercondensation stattfinde:



und bin gegenwärtig mit Versuchen beschäftigt, welche diese Annahme einer »Estercondensation« für den speciellen Fall des α-Oxyisobutyraldehydes bestätigen sollen.

---

[1] Diese Annahme bedurfte einer experimentellen Überprüfung. Entsprechende Versuche wurden im hiesigen Laboratorium auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Ad. Lieben ausgeführt und sind schon so weit gediehen, dass durch sie der oben angeführte Reactionsverlauf bestätigt erscheint.

[2] Monatshefte für Chemie, 1898, S. 16 f.

Digitized by Google

Experimenteller Theil.

Darstellung des α-Oxyisobutyraldehydes.

Obwohl ich die Darstellung des α-Oxyisobutyraldehydes in einer früheren Mittheilung[1] schon beschrieben habe, sehe ich mich genöthigt, noch einiges über diesen Gegenstand zu bemerken, da es sich zeigte, dass dieselbe bei Verwendung größerer Mengen nicht glatt verlaufe.

Es entstand wohl auch beim Kochen von 60 *g* Bromisobutyraldehyd mit Wasser in der berechneten Menge ein Öl, welches alle Eigenschaften des α-Oxyisobutyraldehydes (Geruch, Consistenz, Geschmack u. a.) besaß. Bei der Destillation dieses Productes unter gewöhnlichem Drucke trat aber Dunkelfärbung ein, und nur ein Theil gieng beim Siedepunkte des Oxyaldehydes (135°) über, während ein großer Theil bei höherer Temperatur, ohne constanten Siedepunkt zu zeigen, unter Zurücklassung eines nicht geringen, kohligen Rückstandes destillierte. Auch der zwischen 130 und 140° übergegangene Antheil zeigte nicht den angenehmen Geruch des reinen Oxyaldehydes, wie ich ihn beim Arbeiten mit kleinen Mengen erhalten hatte, sondern einen schwach brenzlichen Geruch, der offenbar durch eine geringe Beimengung von Zersetzungsproducten verursacht wurde.

Als ich dann bei einem zweiten Versuche die Destillation im Vacuum vornahm, gieng nur ein kleiner Theil unter 100°, der weitaus größere Theil jedoch bei einer Temperatur von 130 bis 150° als wasserhelle, außerordentlich zähflüssige Masse über, die allem Anscheine nach mit dem von Gorbow und Kessler beschriebenen,[2] polymeren Oxyaldehyd identisch sein dürfte. In der That verwandelte sich dieses bei der Vacuumdestillation erhaltene Product beim Erhitzen am Rückflusskühler unter Dunkelfärbung zum größten Theile in monomeren α-Oxyisobutyraldehyd, welcher bei der darauffolgenden Destillation unter gewöhnlichem Drucke von 130 bis 140° unter Zurücklassung eines nicht unbeträchtlichen Theiles hochsiedender, dunkel gefärbter Substanzen übergieng.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1900, S. 84.

[2] Berl. Ber., 23. R. 328.

Digitized by Google

Es scheint demnach, dass der α-Oxyisobutyraldehyd sich unter gewissen Umständen — namentlich, wenn man mit größeren Mengen arbeitet — polymerisiere und aus der polymeren Modification nur unter theilweiser Zersetzung zurückgewonnen werden könne,[1] weshalb es von Vortheil sein dürfte, zur Darstellung des α-Oxyisobutyraldehydes nur kleine Mengen (10 *g*) Bromisobutyraldehyd zu verarbeiten, so wie ich es in der oben angeführten Mittheilung beschrieben habe.

Außerordentlich einfach gestaltet sich die Darstellung des α-Oxyisobutyraldehydes dann, wenn es nicht nöthig ist, denselben zu isolieren. Man erhält ihn nämlich in fast der berechneten Menge gelöst in Wasser, wenn man auf Bromisobutyraldehyd die entsprechende Menge (1 Molecül) zehnprocentiger titrierter Natronlauge in der Kälte einwirken lässt. Auf diese Weise kann man auch ohne Verlust auf einmal größere Mengen verarbeiten, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Ich habe sowohl das Verhalten des α-Oxyisobutyraldehydes, als auch des α-Bromisobutyraldehydes zu Natronlauge untersucht und in beiden Fällen dieselben Endproducte (α-Oxyisobuttersäure und α-Oxyisobutylalkohol) erhalten.

Einwirkung von Natronlauge auf Oxyisobutyraldehyd.

16·3 *g* α-Oxyisobutyraldehyd, welcher auf die oben besprochene Weise aus 60 *g* Monobromaldehyd gewonnen und bei einer Temperatur von 130 bis 140° übergegangen war, wurde mit 40 cm^3 verdünnter Natronlauge (1 $cm^3 = 0{\cdot}0992\ g$) nach und nach versetzt, wobei Erwärmung eintrat. Dann wurde am Wasserbade einige Zeit lang zur Vollendung der Reaction erwärmt und die dunkelgefärbte, wässerige, alkalisch reagierende Flüssigkeit mit Äther erschöpfend ausgezogen. Nach Abdestillieren des letzteren hinterblieb ein tief honiggelbes, dickliches Öl von schwachem Pfefferminzgeruche, wie er den meisten Glycolen eigen ist. Dasselbe gieng bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke — die Destillation im Vacuum

[1] Auch Gorbow und Kessler, welche den α-Oxyisobutyraldehyd zuerst dargestellt haben, gaben (l. c.) an, dass derselbe außerordentlich leicht in die polymere Modification übergehe.

Digitized by Google

hatte sich wegen heftigen Schäumens als undurchführbar erwiesen — zum großen Theile bei einer Temperatur von 170 bis 174° (uncorr.) als dicke, fast farblose Flüssigkeit über, die charakteristischen Glycolgeruch zeigte.

Die Fraction 170 bis 174° wurde nach dem Trocknen mit frischgeglühter Pottasche nochmals destilliert, wobei der weitaus größte Theil bei 177° (corr.) übergieng.

Bei der Analyse ergaben:

I. 0·2985 *g* Substanz 0·2823 *g* Wasser und 0·5947 *g* Kohlensäure, i. e. 0·03137 *g* Wasserstoff und 0·16219 *g* Kohlenstoff.

II. 0·2890 *g* Substanz 0·2786 *g* Wasser und 0·5737 *g* Kohlensäure, i. e. 0·0309 *g* Wasserstoff und 0·15646 *g* Kohlenstoff.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	54·33	54·14
H	10·51	10·17

Wenn auch diese Zahlen etwas von den für das *as*-Dimethylenglycol (C = 53·33%, H = 11·11%) abweichen, so ist doch kaum daran zu zweifeln, dass das erhaltene Product als *as*-Dimethyläthylenglycol anzusprechen sei, da alle Eigenschaften, Siedepunkt, Consistenz, Geruch, mit den für diesen Körper angegebenen[1] übereinstimmen. Eine weitere Reinigung des Productes schien mir wegen der geringen Menge, die mir zur Verfügung stand, ziemlich aussichtslos und besonders deshalb überflüssig, weil ich, wie weiter unten gezeigt werden wird, bei der Einwirkung von Natronlauge auf den Monobromisobutyraldehyd denselben Körper in vollkommener Reinheit erhielt.

Zur Gewinnung der bei der Reaction entstandenen Säuren wurde die von ätherlöslichen Neutralproducten befreite alkalische Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und mit Äther ausgezogen. Derselbe hinterließ 6·7 *g* einer krystallisierten Säure, der noch eine geringe Menge einer braunen zähen Flüssigkeit anhaftete. Die letztere wurde nach dem Versetzen mit wenig

[1] Berl. Ber., 9, 448 (Nevole); Berl. Ber., 21, 1232 (Wagner).

Digitized by Google

Wasser, wobei die feste Säure in Lösung gieng, während die Verunreinigungen zum größten Theile in Form brauner Flocken ungelöst blieben, durch Filtration entfernt und die aus der wässerigen Lösung durch Ausziehen mit Äther gewonnene Säure der Destillation unter gewöhnlichem Drucke unterworfen. Dabei gieng der größte Theil von 210 bis 213° über und erstarrte in der Vorlage zu farblosen, ziemlich gut ausgebildeten Krystallen. Dieselben wurden auf der Thonplatte von geringen Mengen anhaftender Flüssigkeit befreit und zeigten dann den Schmelzpunkt 80° (corr.).

Der beobachtete Siedepunkt, der Schmelzpunkt und die anderen Eigenschaften stimmen vollständig mit den für α-Oxyisobuttersäure angegebenen überein.

Außer den beiden beschriebenen Producten, α-Oxyisobutyralkohol und α-Oxyisobuttersäure war nur eine geringe Menge dunkel gefärbter, harziger Substanzen entstanden.

Einwirkung von Natronlauge auf Monobromisobutyraldehyd.

31 *g* reinen, nach der in einer früheren Mittheilung (l. c.) beschriebenen Methode gewonnenen α-Monobromisobutyraldehydes wurden in der Kälte nach Zufügung von etwas Phenolphtaleïn mit 87·3 cm^3 gestellter Natronlauge (1 cm^3 = 0·0992 *g* NaOH) versetzt. Anfangs trat unter Erwärmung sofortige Entfärbung ein, späterhin verblieb Rothfärbung. Beim Zurücktitrieren auf farblos wurden 5·9 cm^3 einer Schwefelsäure vom Titer 0·10092 gebraucht (entsprechend einer Menge von 5 cm^3 der angewendeten Natronlauge). Somit wurden 82·3 cm^3 Natronlauge durch den Monobromaldehyd neutralisiert, während sich nach der Gleichung:

$$C_4H_7BrO + NaO = C_4H_7OHO + NaBr$$

für 31 *g* 8·21 *g* NaOH, i. e. 82·7 cm^3 berechnen. Dabei ist allerdings zu bemerken, dass sich ein kleiner Theil (nicht ganz 1 *g*) durch Polymerisation der Einwirkung von Natronlauge entzog, weshalb die verbrauchte Menge Natronlauge etwas zu groß ist. Nichtsdestoweniger ergibt sich aber, dass bei der Einwirkung von Natronlauge auf Monobromaldehyd zunächst das Brom glatt gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, und dass der biebei gebildete Oxyaldehyd durch Natronlauge in der

Digitized by Google

Kälte keine nennenswerte Veränderung, durch welche Alkali verbraucht würde, erleidet.

Zu der erhaltenen neutralen Flüssigkeit wurden 40 cm^3 der gestellten Natronlauge zugefügt, und einige Stunden lang am Wasserbade erwärmt, wobei schwache Gelbfärbung eintrat. Dann wurde mit Äther im Schacherlapparate extrahiert und das nach Abdestillieren des Äthers erhaltene Neutralproduct (9·5 *g*, i. e. ungefähr die berechnete Menge[1]) unter gewöhnlichem Drucke destilliert. Dabei gieng bis 170° fast nichts über, dann von 177 bis 190° ein schwach gelbes, dickes Öl (über 5 *g*); eine nicht unbeträchtliche Menge dunkel gefärbter, hochsiedender Producte (circa 3 *g*) blieb im Kolben zurück. Dieselben dürften sich erst während der Destillation gebildet haben, da erst beim Erhitzen Dunkelfärbung eintrat und der Geruch nach Zersetzungsproducten sich bemerkbar machte.

Die Fraction 177 bis 190° wurde mit frisch geglühter Pottasche getrocknet und nochmals unter gewöhnlichem Drucke destilliert, wobei fast die gesammte Menge bei 176° als farblose, dickliche Flüssigkeit vom charakteristischen Glycolgeruche überging.

Bei der Analyse gaben:

0·2870 *g* Substanz 0·2845 *g* Wasser und 0·5636 *g* Kohlensäure, i. e. 0·03161 *g* Wasserstoff und 0·1537 *g* Kohlenstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf *as*-Dimethyläthylenglycol ($C_4H_{10}O_2$)
H.....	11·01	11·11
C.....	53·56	53·33

Auch im chemischen Verhalten zeigte das erhaltene Neutralproduct sich vollkommen identisch mit dem schon bekannten *as*-Dimethyläthylenglycol; es gab beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Isobutyraldehyd, eine Reaction, welche für den genannten Körper charakteristisch ist.[2]

---

[1] Berechnet nach der Gleichung:

$$2\,C_4H_7BrO + 3\,NaHO = C_4H_{10}O_2 + C_4H_7O_3Na + 2\,NaBr.$$

[2] Berl. Ber., 9, 448 (Nevole).

Digitized by Google

Die bei der Reaction entstandene Säure wurde aus der vom ätherlöslichen Neutralproducte befreiten Lösung durch Ansäuern und Ausziehen mit Äther gewonnen. Sie hinterblieb nach Abdestillieren des Äthers in reichlicher Menge (über 6 *g*) zunächst als dunkel gefärbter Syrup, der aber beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure und Ätzkali alsbald zu großen, deutlich ausgebildeten Krystallen erstarrte, welchen noch etwas dunkel gefärbte Flüssigkeit anhaftete. Von letzterer wurden sie auf der Thonplatte befreit und zeigten dann den Schmelzpunkt der α-Oxyisobuttersäure (80° corr.).

Überdies bestimmte ich auch das Moleculargewicht der Säure durch Titration.

0·1202 *g* der Säure verbrauchen, in Wasser gelöst und mit einer kleinen Menge Phenolphtaleïn versetzt, zur Rothfärbung 11·4 cm^3 einer $^1/_{10}$ n. Natronlauge.

Daraus berechnetes Moleculargewicht....105·4
Auf $C_4H_8O_3$ berechnet.....104

Natronlauge wirkt demnach auf α-Bromisobutyraldehyd so ein, dass zunächst das Brom gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Bei weiterer Einwirkung in der Wärme entstehen dann dieselben Producte, wie aus α-Oxyisobutyraldehyd, nämlich α-Oxyisobutylalkohol und α-Oxyisobuttersäure:

$$(CH_3)_2.CBr.CHO + NaOH = (CH_3)_2.COH.COH + NaBr$$
$$2(CH_3)_2.COH.COH + NaOH = (CH_3)_2.COH.CH_2OH + (CH_3)_2.COH.COONa.$$

Das im Vorhergehenden beschriebene, den aromatischen Aldehyden analoge Verhalten des α-Oxyisobutyraldehydes legt den Gedanken nahe, dass auch eine andere, sehr interessante Reaction, welche bisher nur bei aromatischen Aldehyden beobachtet wurde, bei demselben unter geeigneten Bedingungen eintreten werden, nämlich die »Benzoincondensation«. Mit diesbezüglichen Versuchen bin ich beschäftigt und hoffe, über dieselben bald Mittheilung machen zu können.

Digitized by Google

Über die Condensation von Isovaleraldehyd und Acetaldehyd

von

Alfred Wogrinz,

k. k. Staatsstipendist in Prof. Liebens chemischem Laboratorium an der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1900.)

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben unternahm ich es, die Reaction zwischen Isovaleraldehyd und Acetaldehyd unter dem Einflusse verschiedener Condensationsmittel zu untersuchen.

Den Isovaleraldehyd stellte ich mir theilweise selbst durch Oxydation von Amylalkohol dar,[1] theilweise bezog ich ihn, ebenso wie den Acetaldehyd, von der Firma Kahlbaum.

Nur ein solches Product, das constant bei 90 bis 91° destilliert, wurde zu den Condensationsversuchen verwendet.

Es gelang mir, ein Aldol und einige Derivate desselben darzustellen; im nachstehenden erlaube ich mir, die vorläufigen Resultate meiner experimentellen Untersuchungen mitzutheilen.

I. Einwirkung verschiedener Condensationsmittel.

Festes wasserfreies und krystallisiertes Natriumacetat wirken auf ein moleculares Gemenge der Aldehyde bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Selbst nach monatelangem Stehen war keine Veränderung bemerkbar. Auch unter dem Einflusse einer gesättigten wässerigen Lösung von Natriumacetat tritt keine Reaction ein.

Erhitzt man aber eine solche Lösung mit dem gleichen Volum von annähernd molecularem Aldehydgemenge durch

[1] Dr. L. Kohn, Monatshefte für Chemie, 17, S. 126.

Digitized by Google

dreißig Stunden auf 100° im Rohre, so bildet sich ein gelber öliger Körper.[1]

34 *g* Valeral, 20 *g* Acetaldehyd gaben 46 *g* Rohproduct; dieses, im Vacuum (25 *mm* Hg) fractioniert, lieferte:

—80°	28 *g*	
80 bis 90°	3 *g*	Zeigen Charakter und Geruch von dem noch zu beschreibenden Aldol.
Höher siedende Antheile und Rückstände	7 *g*	

Der Antheil —80° wurde bei gewöhnlichem Drucke fractioniert:

—100°: 20 *g* (Geruch nach Valeral, Silberspiegel, keine Bromaufnahme);

um 104°: 5 *g* (stechender Geruch, Bromaddition, Silberspiegel).

Verharzte Rückstände: 2·2 *g* (zäh und braun).

Fraction 100° dürfte hauptsächlich aus Valeral, der Theil um 104° aus Crotonaldehyd bestanden haben. Einen bei 149 bis 150° (gew. Dr.) siedenden Körper konnte ich nicht nachweisen.[2]

Bei den nun folgenden Versuchen arbeitete ich das Reactionsproduct stets folgendermaßen aus: Ich extrahierte mit Äther, trocknete mit Chlorcalcium oder Natriumsulfat, destillierte nach dem Trocknen den Äther ab — die letzten Reste gewöhnlich im Vacuum — und unterwarf den Rückstand der Vacuumdestillation. Das Aldol aus Isovaleraldehyd und Acetaldehyd, das sich unter dem Einflusse von K_2CO_3, KOH etc. bildet, zeigte keinen constanten Siedepunkt. Analysenrein geht es nach längerem Fractionieren zwischen 100 und 110° (circa 25 *mm* Hg) über.

Seine Anwesenheit in den bei den Condensationen entstandenen Rohproducten ermittelte ich durch sein Oxim, das

---

[1] Lieben-Zeisel, Monatshefte für Chemie, 4, S. 16; siehe auch E. Charon, Ann. ch. ph., 1899 (März).

[2] Bei dieser Temperatur siedet der aus dem Aldol $C_7H_{14}O_2$ durch Wasserabspaltung entstehende ungesättigte Aldehyd $C_7H_{12}O$. Ich erwartete, dass sich derselbe bei diesem Versuche bilden würde.

Digitized by Google

ganz scharf bei 144° (25 *mm*) destilliert. Feste Pottasche wirkt sehr energisch ein.

17 *g* Valeral, 9 *g* Acetaldehyd, etwas feste Pottasche (Vacuum circa 25 *mm*):

—100° .....5·1 *g*
100 bis 115° .....6·1 *g*
Rückstände .....3·5 *g*

Fraction 100 bis 115° liefert das bei 144° (25 *mm*) siedende Oxim.

Ähnlich, auch in den quantitativen Verhältnissen der Ausbeute, wirkt ein Stückchen festes Ätzkali oder Natron.

10 *g* Valeral, 6 *g* Acetaldehyd, mit $^1/_3$ Volum wässeriger 10% NaOH-Lösung condensiert, ergibt (Vacuum circa 25 *mm*):

—90° .....4·9 *g*
90 bis 110° .....5 *g*
(Oxim bei 144°.)
Rückstände .....4 *g*

15 *g* Valeral, 8 *g* Acetaldehyd wurden in einer Kältemischung gekühlt und so lange 7% alkoholisches Kali zufließen gelassen, bis der Aldehydgeruch verschwunden war. Hierauf ließ ich noch etwas stehen und arbeitete dann aus (Vacuum circa 25 *mm*):

—90° .....2·5 *g*
90 bis 110° .....7 *g*
(Oxim bei 144°.)

Sehr viel zähe und braune Rückstände. Einwirkung von alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt fast vollständige Verharzung.

Als geeignetstes Condensationsmittel — besonders bei der Condensation in größerem Style — erscheint mir eine gesättigte Lösung von K_2CO_3. Dieses Agens wirkt milde und dabei energisch; man kann bei richtigem Vorgehen ein ganz farbloses Reactionsproduct erhalten. Die Erwärmung während der Condensation ist eine bedeutend geringere als bei Anwendung von festem Kali oder trockener Pottasche.

Digitized by Google

Condensiert man eine größere Menge des molecularen Aldehydgemenges und unterwirft das Rohproduct einer sorgfältigen Fractionierung, so kann man außer dem zwischen 100 bis 110° (25 *mm*) analysenrein destillierenden Aldol noch nachweisen: Isovaleraldehyd, Crotonaldehyd und einen bei 149 bis 150° (gew. Dr.) siedenden, ungesättigten Aldehyd mit 7 C. Die Verluste sind, besonders während der Vacuumdestillationen, sehr stark; einestheils spaltet sich das Aldol theilweise in die Ausgangsaldehyde zurück, die sehr flüchtig sind, anderntheils tritt meist gegen Ende der Destillationen starke Verharzung ein.

Das analysenreine Aldol (ohne Constanz zwischen 100 und 110°, 25 *mm* Hg) ist eine zähe, wasserklare Substanz von schwach saurer Reaction. Erwärmt man es, so wird es dünnflüssig, beim Erkalten nimmt es wieder die zähe Consistenz an. Frisch destilliert ist es ebenfalls dünnflüssig und geht nach einigem Stehen unter Erwärmung in die zähflüssige Modification über. Es nimmt rasch Br unter Entwickelung von HBr auf, gibt, mit Silberlösung geschüttelt, schon in der Kälte einen schönen Silberspiegel und verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Löslich ist es in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; auf Wasser schwimmt es ölartig.

Die Elementaranalysen ergaben:

I. 0·2414 *g* Substanz liefern 0·5708 *g* CO_2 und 0·2355 *g* H_2O.
II. 0·21375 *g* Substanz liefern 0·5077 *g* CO_2 und 0·2087 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{11}O_2$
	I.	II.	
H.....	10·84	10·85	10·77
C.....	64·60	64·89	64·62

Moleculargewichtsbestimmungen mit dem Kohn-Bleierschen Apparate, die Herr Dr. L. Kohn auszuführen die Güte hatte, ergaben: [1]

[1] Kohn, Monatshefte für Chemie, 21, S. 80; Bleier-Kohn, Monatshefte für Chemie, 20, S. 505; 20, 909.

Digitized by Google

a) Frisch destilliertes Aldol.

α) Heizdampf Toluol ($C = 81{\cdot}7$ *mm* Hg): $0{\cdot}0193\,g$ Substanz, $13{\cdot}6$ *mm* Hg, $m = 132$.

β) Heizdampf Xylol ($C = 88$ *mm*): $0{\cdot}0337\,g$ Substanz, 23 *mm* Hg, $m = 129$.

b) Zähegewordenes Aldol.

α) Heizdampf Toluol ($C = 81{\cdot}7$ *mm* Hg):

I. Bei kurzem Erhitzen: $0{\cdot}0230\,g$ Substanz, $7{\cdot}2$ *mm* Hg, $m = 262$.

II. Nach viertelstündigem Erhitzen: $0{\cdot}0340\,g$ Substanz, 14 *mm* Hg, $m = 131$.

β) Heizdampf Xylol ($C = 88$ *mm* Hg): $0{\cdot}0407\,g$ Substanz, $27{\cdot}5$ *mm* Hg, $m = 131$.

Die kryoskopischen Bestimmungen mit zähgewordenem Aldol weisen ebenfalls darauf hin, dass dasselbe eine dimoleculare Modification darstellt.

Lösungsmittel: $37{\cdot}8\,g$ Eisessig ($E = 39$).

I. $0{\cdot}3380\,g$ Substanz, Depression $0{\cdot}145°$, $M = 240{\cdot}5$.

II. $0{\cdot}6470\,g$ Substanz, Depression $0{\cdot}270°$, $M = 247{\cdot}2$.

Aus einem Fractionierkolben mit niedrig angesetztem Seitenrohre scheint sich das Aldol ohne allzustarke Zersetzung bei gewöhnlichem Druck destillieren zu lassen.

Das Thermometer steigt rasch auf 170°, hält sich dann ziemlich constant bei 174 bis 175° und erreicht gegen Ende der Destillation 182°.

Den verhältnismäßig niederen Siedepunkt von circa 175° dürften wohl geringe Mengen niedriger siedender Spaltungsproducte bedingen, die während der Destillation entstehen. Der Versuch ist nur mit ziemlich geringen Quantitäten gut durchführbar; bei größeren Mengen ist die Zersetzung viel stärker.

II. Oximierung.

$20\,g$ Aldol, destilliert zwischen 100 bis 110° (25 *mm*), wurden in alkoholisch-wässeriger Lösung mit der berechneten Hydroxylaminchlorhydrat und Soda versetzt. Es tritt momentan

Digitized by Google

starke CO_2-Entwickelung ein, und schon nach einigen Minuten ist der charakteristische Oximgeruch merkbar. Die Reactionsmasse wurde 24 Stunden ohne Erwärmung stehen gelassen und dann verarbeitet. Ich destillierte den Alkohol im Vacuum ab, dabei schieden sich unter Trübung der bisher klaren Lösung Öltropfen aus. Die wässerige Suspension wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit $CaCl_2$ getrocknet, der Äther abdestilliert, und der Rückstand im Vacuum fractioniert. Ich erhielt aus den obigen 20 *g* Aldol 18 *g* Rohproduct; bei einem Vacuum von 25 *mm* giengen diese unter geringfügiger Zersetzung scharf bei 144° über. Vorlauf und Rückstände waren minimal.

Das Oxim ist eine äußerst zähe, dicke, nicht fließende Substanz, in den gebräuchlichen organischen Solventien löslich, unlöslich in Wasser. Es hat einen eigenthümlichen, anhaftenden Geruch.

Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0·2962 *g* Substanz liefern 0·6371 *g* CO_2 und 0·2812 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H.....	10·55	10·34
C.....	58·77	57·93

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

Gefunden.....9·98% N
Theorie .....9·66% N.

Die theilweise nicht ganz befriedigend stimmenden Werte glaube ich durch geringe Zersetzung bei jeder Destillation erklären zu dürfen.

Moleculargewichtsbestimmung (Kohn-Bleier):[1] Anilindampf, Constante = 1490·5,[2] 0·0267 *g* Substanz, 280 *mm* Paraffinöl, daraus $M = 142·13$, Theorie 145.

Erhitzt man das Oxim bei gewöhnlichem Druck, so tritt sehr starke Verharzung und Dunkelfärbung neben geringer Bildung niedriger siedender Substanzen auf.

[1] Monatshefte für Chemie, 20, S. 505, 909.

[2] Die Constante bestimmte ich an Benzoesäureäthylester.

Digitized by Google

Erwärmt man das Oxim mit verdünnter H_2SO_4, äthert aus, trocknet, destilliert den Äther ab, so hinterbleibt ein dickes Öl, das alle Eigenschaften des Aldols zeigt.

III. Oxydation des Aldols.

Ich oxydierte mit Ag_2O und $KMnO_4$. Die Oxydation mit Ag_2O lieferte geringe Mengen mit Wasserdampf flüchtiger Neutralöle von Aldehydcharakter, flüchtige Säuren und in ziemlich schlechter Ausbeute die vom Aldol derivierende Oxysäure, die ich weiter unten näher beschreibe.

Ausführlich untersuchte ich die Producte der Oxydation mit Permanganat.

20 *g* Aldol wurden in Wasser (1·5 *l*) suspendiert und mit einer einprocentigen Lösung von $KMnO_4$, berechnet auf ein O, auf einmal versetzt; nach 24 Stunden war vollkommene Entfärbung eingetreten. Vom MnO_2 wurde abgesaugt, wiederholt nachgewaschen und dann im Wasserdampfstrome destilliert. Dabei gieng ein wenig eines neutralen Öles über. Ich ätherte dieses aus, destillierte den Äther ab und fractionierte bei gewöhnlichem Drucke. 6·4 *g* Öl lieferten:

—100°	0·8 *g*
100 bis 135°	1·6 *g*
135 bis 160°	2·5 *g*
Rückstände	1·3 *g*

Alle Fractionen verbinden sich mit $NaHSO_3$, geben Silberspiegel, aber keine Jodoformreaction. Ich halte daher diese Körper nur für ein Gemenge von Aldehyden (ungesättigter Aldehyd, Isovaleraldehyd); auch der Geruch weist auf diese hin.

Der Destillationsrückstand wurde mit H_2SO_4 stark angesäuert und wieder mit Wasserdampf destilliert. Dabei giengen flüchtige Säuren über. Ich verwandelte diese durch Kochen mit $CaCO_3$ in das Kalksalz. Dieser krystallisierte nicht gut, sondern schien ziemlich verunreinigt zu sein. Auf einer Thonplatte verrieben, und mit Alkohol-Äther gewaschen, wurde es rein weiß. Da die CaO-Bestimmung auf ein Gemenge mehrerer Säuren hinwies, machte ich aus circa 1 *g* Salz, die mir noch geblieben waren, die Säuren frei, destillierte mit Wasserdampf und stellte

Digitized by Google

aus dem Destillate Silbersalze dar. Obwohl beim Eindampfen starke Reduction (Ameisensäure?) eintrat, konnte ich doch durch fractionierte Krystallisation in vier Partien trennen. Die erste und die letzte analysierte ich:

Erste Fraction 0·1116 *g* Ag-Salz hinterlassen beim Glühen 0·0579 *g* Ag, d. h. 51·88% Silber.

Theorie für isovaleriansaures Silber: 51·60%.

Vierte Fraction: 0·0389 *g* Salz gaben 0·0228 *g* Silber, respective 58·61%.

Nach Abdestillieren der flüchtigen Säuren wurde der Destillationsrückstand ausgeäthert, und der Äther abdestilliert, d. h. den größten Theil destillierte ich ab, den Rest ließ ich aus einer Schale verdunsten; zum Schlusse ließ ich die Schale mit Rückstand längere Zeit über KOH und H_2SO_4 im Vacuum stehen, um anhaftende flüchtige Säuren und Wasser möglichst zu entfernen.

In der Schale hinterblieben circa 5 *g* einer sehr zähen, sauer reagierenden, bitter-säuerlichen Substanz, die, allen Bemühungen trotzend, trotz monatelangem Stehen im Vacuum nicht erstarrt. Verbrennung, Moleculargewichtsbestimmung und Kalksalz erwiesen, dass ich es mit der vom Aldol derivierenden Oxysäure zu thun hatte. Ich führe die Zahlen der Kalksalzbestimmung und der Moleculargewichtsbestimmung an.

0·2907 *g* Salz verloren im Toluolbade 0·0120 *g*. Beim Glühen hinterbleiben 0·0475 *g* CaO, d. h. 17·04% des wasserfreien Salzes.

Theorie: Für $Ca(C_7H_{13}O_3)_2 = 16·97\%$.

Das Salz war eine firnissartige, gelblichweiße Masse, die ich auf der Thonplatte zerrieb und mit Äther wusch. Sie fühlte sich dann sandig an und war vollkommen rein weiß.

Um das Kalksalz zu gewinnen, muss man seine Lösung zur Trockne dampfen. Als ich eine Lösung so stark einengte, bis sich eine Haut bildete,[1] diese entfernte und dann auf Eis stellte, trat keine Krystallisation ein; erst bei vollkommenem Eindampfen hinterbleiben die firnisartigen Krusten des Kalksalzes.

---

[1] Fittig.

Digitized by Google

Im Vacuum lässt sich die Säure unzersetzt vergasen, wie mir die Moleculargewichtsbestimmung nach Kohn-Bleier erwies.

Anilindampf $C = 1490 \cdot 5$, $0 \cdot 0225\,g$ Säure, 226 *mm* Paraffinöl, daraus $M = 148 \cdot 4$, Theorie $= 146$.

IV. Darstellung des ungesättigten Aldehydes.

Wie mir kleine Vorversuche zeigten, zerfällt das Aldol, bei gewöhnlichem Drucke erhitzt, lange nicht so schnell, als ich anfangs glaubte. Erhitzt man kürzere Zeit und destilliert dann im Vacuum, so kann man den größten Theil des Aldols zurückgewinnen. Um durch Erhitzen bei gewöhnlichem Drucke Spaltung herbeizuführen, muss man durch einige Tage am Rückflusskühler kochen. Das Aldol zerfällt dann hauptsächlich in Valeral und Acetaldehyd, der Valeraldehyd findet sich beim Fractionieren des Reactionsproductes, der Acetaldehyd verflüchtigt sich und verräth sich durch seinen intensiven Geruch; die Abspaltung von ungesättigtem Aldehyd unter Austritt von Wasser aus dem Aldol ist als Nebenreaction zu bezeichnen.

Als ich mir, um ihn zu oxydieren, eine größere Menge ungesättigten Aldehydes darstellte, wandte ich folgendes Verfahren an: Condensiert wurden 300 *g* Valeral mit 150 *g* Acetaldehyd; sie lieferten 443 *g* Rohproduct. Das ganze Rohproduct kochte ich durch 5 Tage am Rückflusskühler auf einem Drahtnetze über Marmorstückchen. Während der Operation leitete ich fortwährend einen langsamen Strom CO_2 ein. Vom abgeschiedenen Wasser wurde getrennt, und die ganze Masse sorgfältigst fractioniert.

Vacuum circa 20 *mm*.

—100° ..... 230 *g*
Höhersiedendes und Rückstände ..... 110 *g*.

Fraction —100° wurde getrocknet und bei gewöhnlichem Drucke weiter fractioniert. Sie liefert schließlich circa 40 *g* reinen ungesättigten Aldehyd, neben viel Isovaleraldehyd, etwas Crotonaldehyd und harzigen Rückständen. Jede neue Destillation hinterlässt verharzte Rückstände, die starke Verluste verursachen.

Digitized by Google

Der ungesättigte Aldehyd siedet bei gewöhnlichem Druck ziemlich constant bei 149 bis 150°.

Er hat einen scharfen, an Crotonaldehyd erinnernden Geruch, verbindet sich mit $NaHSO_3$, liefert schon in der Kälte starken Silberspiegel und nimmt rasch und unter Erwärmung Br auf. In den Solventien ist er löslich, in Wasser nicht. Lässt man zu dem Aldehyde in Chloroformlösung die berechnete Menge Br zutropfen, so werden die letzten Antheile nur mehr sehr langsam aufgenommen, gleichzeitig zeigt sich Bromwasserstoffentwickelung. Das Bromadditionsproduct scheint sehr unbeständig zu sein; sucht man es zu isolieren, so erhält man eine braune, schmierige Masse, die HBr Dämpfe ausstößt.

Die Elementaranalyse des Aldehyds liefert keine guten Zahlen;[1] ich fractionierte einen Theil nochmals auf das sorgfältigste im CO_2-Strom, ließ das Destillat in CO_2-Atmosphäre einige Zeit über $CaCO_3$ stehen und verbrannte dann:

0·2807 *g* Substanz lieferten 0·7616 *g* CO_2 und 0·2837 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H	11·23	10·71
C.....	74·13	75·00

Ohne die obige specielle Reinigung erhielt ich Zahlen wie.

0·2765 *g* Substanz lieferten 0·7400 *g* CO_2 und 0·2615 *g* H_2O.

Daraus:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H	10·51	10·71
C	73·12	75·00

Ich bemerke hier, dass man ein Gemisch von ungesättigtem Aldehyd und Aldol durch Schütteln mit Sulfitlauge trennen kann; nur der Aldehyd liefert eine Verbindung mit $NaHSO_3$.

---

[1] Siehe auch: Kekulés Beobachtungen bei Crotonaldehyd; ferner L. Kohn, Monatshefte für Chemie, 17, S. 126; Franke und Kohn, Monatshefte für Chemie, 20, S. 880; Claisen, Annalen, 306, S. 327.

Digitized by Google

V. Oxydation des ungesättigten Aldehydes.

20 *g* ungesättigter Aldehyd wurden in 2 *l* Wasser suspendiert und mit einer auf drei O berechneten 1% $KMnO_4$-Lösung rasch versetzt. Die Entfärbung tritt schnell ein.

Ich destillierte mit Wasserdampf, wobei eine ganz geringe Menge unveränderten ungesättigten Aldehydes übergeht. Im Rückstand saugte ich vom MnO_2 ab und destillierte nach starkem Ansäuern wieder im Wasserdampfstrome. Es giengen jetzt flüchtige Säuren über; die saure Reaction des Destillates hörte aber, selbst nachdem ich bereits 8 *l* Destillat angesammelt hatte, nicht auf (was wahrscheinlich auf mitdestillierende Oxysäure zurückzuführen ist). Das Destillat wurde mit Baryt neutralisiert, der Rückstand mit Kali, und beide stark eingeengt. Im Destillate fällte ich den Baryt quantitativ mit H_2SO_4 aus, filtrierte und kochte mit Silbercarbonat.

Das überschüssige Silbercarbonat filtrierte ich ab und krystallisierte in 7 Fractionen. Die Silbersalze wurden getrocknet, und dann durch Glühen das Silber bestimmt. Ich erhielt folgende Zahlen:

1. Fraction	.....	Ag = 51·95%	des Salzes.
2. »	.....	Ag = 52·67%	» »
3. »	.....	Ag = 63·22%	» »
4. »	.....	Ag = 63·49%	» »
5. »	.....	Ag = 60·79%	» »
6. »	.....	Ag = 60·92%	» »
7. »	.....	Ag = 59·81%	» »

Theorie für isovaleriansaures Silber 51·60%, für essigsaures Silber 64·60%.

Mit der Theorie ließen sich Fraction 1 gut, und 4 halbwegs in Übereinstimmung bringen; die Werte 5, 6, 7 dürften vielleicht durch die Anwesenheit des Ag-Salzes der ungesättigten Säure, oder der Oxysäure erklärbar sein. (Die freie ungesättigte Säure zu fassen gelang mir nicht.)

Die Lösung der Silbersalze hatte saure Reaction gehabt. Ich schüttelte sie daher viermal mit Äther aus; das erstemal mit wenig Äther, das letztemal mit ziemlich viel. Nach dem

Digitized by Google

letzten Ausäthern war die saure Reaction vollkommen verschwunden. Jede Ausätherung wurde für sich vom Äther befreit und so gewissermaßen Ausätherungsfractionen hergestellt. Die Rückstände waren geringe Mengen von halb krystallisierten Säuren, die auch nach längerem Stehen im Vacuum über KOH und H_2SO_4 kein besseres Aussehen annahmen. Da nur sehr geringe Mengen vorhanden waren, versuchte ich zu titrieren.

Erster Rückstand (von der ersten Ausätherung): 0·2715 *g* verbrauchten 18·39 *cm*³ n. KOH; unter der Annahme, dass wir es mit einer einbasischen Säure zu thun haben, würde sich daraus das Moleculargewicht derselben zu 147·6 ergeben.

Vierter Rückstand: 0·1024 *g* verbrauchten 7 *cm*³ n. KOH; daraus $M = 146 \cdot 3$.

Den zweiten Rückstand führte ich in das Ca-Salz über: 0·0967 *g* verloren im Toluolbade 0·0036 *g* H_2O. Beim Glühen hinterblieben 0·0163 *g* $CaO = 17 \cdot 51\%$ des wasserfreien Salzes.

Diese Bestimmungen deuten auf eine Säure vom Moleculargewichte 146, welches der Oxysäure $C_7H_{14}O_8$ entspricht; näher untersuchen konnte ich dieselbe wegen der minimalen Mengen nicht.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde, wie angegeben, nach Neutralisierung mit KOH stark eingeengt; dann übersättigte ich mit H_2SO_4 und ätherte längere Zeit im Schacherl-Extractor aus. Beim Abdunsten des Äthers hinterblieb ein unreiner kystallinischer Rückstand, der umkrystallisiert, auf einer Thonplatte mit Ligroin behandelt und im Vacuumexsiccator getrocknet wurde. So gereinigt war er rein weiß und schmolz bei 100°. Eine Lösung der Substanz, die stark sauer reagiert, wurde durch ammoniakalische $CaCl_2$-Lösung sofort gefällt.

0·1100 *g* verloren im Toluolbade 0·00115 *g*. Beim Glühen hinterblieben 0·0474 *g* $CaO = 43 \cdot 55\%$ des wasserfreien Salzes (Theorie für oxalsauren Kalk: 43·75%.

Es war daher kein Zweifel, dass ich Oxalsäure vor mir hatte.

Digitized by Google

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass es mir gelungen ist, ein Aldol- aus Isovaler- und Acetaldehyd von der Formel $C_7H_{14}O_2$ darzustellen; dasselbe gibt ein Oxim, das bei 144° (25 *mm*) siedet, und eine Oxysäure $C_7H_{14}O_3$. Durch Wasserabspaltung erhält man einen ungesättigten Aldehyd von der Formel $C_7H_{12}O$, durch oxydative Spaltung desselben unter den angegebenen Bedingungen: Isovaleriansäure, Essigsäure und Oxalsäure, sowie eine Säure vom Moleculargewichte 146. Die Reduction des Aldols zum Glycol gelang mir trotz öfterer Versuche bis jetzt nicht.

Ich hoffe, die Constitution des Aldols, die aus den vorstehend angegebenen Spaltungen nicht ganz klar wird, demnächst feststellen zu können.

Zum Schlusse erfülle ich eine angenehme Pflicht, wenn ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, für stete Theilnahme und freundlichen Rath auf das innigste danke.

Digitized by Google

Über die Condensation von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd

von

Richard Plattensteiner.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1900.)

Im Anschlusse an die von Fossek,[1] Brauchbar[2] und anderen über die Condensation von Aldehyden mittels Pottasche und alkoholischem Kali durchgeführten Untersuchungen war ich, auf Anregung des Herrn Hofrathes Lieben, vor die Aufgabe gestellt, die Einwirkung von Pottasche einerseits und von alkoholischem Kali anderseits auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd zu untersuchen.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Die nöthige Menge Isobutyraldehyd wurde in bekannter Weise durch Oxydation des Isobutyralkohols und Reinigung durch Polymerisation dargestellt. Der Crotonaldehyd wurde anfangs nach der Methode von Orndorff und Newbury, dann nach der verbesserten Methode des Herrn Hofrathes Lieben[3] in guter Ausbeute dargestellt.

Ich verwendete die von 98 bis 106° destillierende Fraction.

I. Einwirkung von Kaliumcarbonat auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd.

Zunächst wurden 16 *g* Isobutyraldehyd und 17 *g* Crotonaldehyd mit einer 20procentigen Lösung von 30 *g* Pottasche

[1] Monatshefte für Chemie, 1883, S. 633, 1884, S. 119, 1890, S. 383.

[2] Monatshefte für Chemie, 1896, S. 637.

[3] Annalen Suppl. 1, 144.

Digitized by Google

versetzt und in einer Flasche fortwährend geschüttelt. Nach 14 Tagen bildete sich ein dickes gelbes Öl, das sehr stark nach Crotonaldehyd roch. Das Öl wurde ausgeäthert, mit Pottasche getrocknet, vom Äther abdestilliert und der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 20 *mm* Druck zersetzte sich die Flüssigkeit bei ungefähr 80°.

Auch das bei Anwendung 40procentiger oder gesättigter Pottaschelösung erhaltene Product verhielt sich in gleicher Weise, d. h. zersetzte sich beim Versuche, es im Vacuum zu destillieren. Daher wurde versucht, das Product selbst nach möglichst gründlicher Entfernung des Äthers der Elementaranalyse zu unterwerfen.

0·2355 *g* Substanz gaben 0·5484 *g* CO_2 und 0·213 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{14}O_2$
C	63·51	67·6
H	10·05	10·14

Dann wurde das Öl, um es von etwa gebildeter Säure zu befreien, mit Kaliumbicarbonat geschüttelt und neuerdings analysiert.

0·1999 *g* Substanz gaben 0·4877 *g* CO_2 und 0·1786 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{14}O_2$
C	66·54	67·6
H	9·92	10·14

Bessere Resultate ließen sich auch bei wiederholtem Ausschütteln mit Kaliumbicarbonat nicht erzielen. Die Aldehydnatur des Öles zeigte sich durch Bildung eines Silberspiegels in ammoniakalischer Silbernitratlösung. Zur näheren Feststellung des Aldolcharakters des Öles wurde versucht, sein Oxim darzustellen.

Digitized by Google

Oximierung.

5 *g* Aldol wurden mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumcarbonat in weingeistiger Lösung einige Stunden lang stehen gelassen und nach Abdestillieren des Alkohols in Äther aufgenommen. Versuche, das Öl zur Krystallisation zu bringen, misslangen. Nach den Erfahrungen bei der Destillation des Aldols im Vacuum wurde von einer Vacuumdestillation abgesehen, und das Öl nur der Elementaranalyse unterworfen.

0·0921 *g* Substanz gaben 0·2049 *g* CO_2 und 0·0755 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{15}NO_2$
C	60·68	61·15
H	9·11	9·55

Die nächste Aufgabe war, zu versuchen, durch Reduction des Aldols zu dem ihm entsprechenden zweiwertigen Alkohol, dem Glykol, zu gelangen.

Reduction *A*.

Zunächst wurde der Versuch mit Natriumamalgam gemacht. In 20 *g* Aldol in wässerig-alkoholischer Lösung wurde vorsichtig dreiprocentiges Natriumamalgam eingeführt. Die Flüssigkeit färbte sich sofort braunroth und nahm einen eigenthümlichen pfeffermünzartigen Geruch an. Nach Abdestillation des Alkohols wurde im Vacuum destilliert.

Bei 18 bis 20 *mm* Druck geht eine dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit von 85 bis 88° über. Der Körper wurde nun der Elementaranalyse unterworfen.

0·1349 *g* Substanz gaben 0·3267 *g* CO_2 und 0·1336 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}O_2$
C	66·05	66·66
H	11·00	11·11

Digitized by Google

Das Resultat der Elementaranalyse stimmte also auf die Formel des Glykols, stimmte aber auch für die Formel des Crotylalkohols. Beide Körper sind nach dem beobachteten Siedepunkte so ziemlich ausgeschlossen. Es wurde nun ein neuerlicher Reductionsversuch, und zwar mit Aluminiumamalgam gemacht.

Reduction *B*.

20 *g* Aldol werden in Wasser und Alkohol gelöst und, mit etwas mehr als der berechneten Menge Aluminiumamalgam versetzt, stehen gelassen. Nach Abdestillation des Alkohols wird das Öl in Äther aufgenommen und sodann im Vacuum destilliert. Von 120 bis 138° geht bei 17 *mm* Druck ein dunkelgelb gefärbtes Öl über, dessen Siedepunkt durch wiederholtes Destillieren auf 126 bis 138° bei 17 *mm* Druck gebracht werden konnte. Das etwas heller gewordene Öl wurde hierauf der Elementaranalyse unterworfen.

0·1222 *g* Substanz gaben 0·2961 *g* CO_2 und 0·1167 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}O_2$
C	66·08	66·66
H	10·61	11·11

Schließlich wurde zur Feststellung der vorhandenen Hydroxylgruppen versucht, aus dem Glykol das Diacetat darzustellen.

Diacetat.

3 *g* Glykol wurden mit dem doppelten Volumen Essigsäureanhydrid versetzt und am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen, mit Natriumcarbonat neutralisiert, in Äther aufgenommen und nach Abdestillation des Äthers der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 15 *mm* Druck geht von 127 bis 132° eine nur ganz schwach gelb gefärbte, dünnflüssige Substanz über, die bei der Elementaranalyse folgendes Resultat gab:

Digitized by Google

0·1134 *g* Substanz gaben 0·2602 *g* CO_2 und 0·0938 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_4$
C	62·58	63·15
H	9·21	8·77

Damit war das Vorhandensein zweier Hydroxyle und somit das durch Reduction des Aldols erhaltene Öl als zweiwertiger Alkohol charakterisiert.

Um hinsichtlich des Siedepunktes des Glykols Gewissheit zu erlangen, wurde versucht, auf andere Weise zu einem Glykole zu gelangen. Fossek hat durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd ein Glykol erhalten. Ich versuchte daher, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd ebenfalls zu einem Glykole zu gelangen.

II. Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd.

82 *g* Isobutyraldehyd wurden mit 40 *g* Crotonaldehyd vereinigt und in das Gemenge vorsichtig, unter Kühlung, die berechnete Menge einer siebenprocentigen Lösung von Kali in Alkohol eingetragen.

Die Flüssigkeit erwärmte sich allmählich, färbte sich roth und schließlich intensiv braunroth. Jeder Geruch nach Crotonaldehyd oder Isobutyraldehyd war verschwunden. Das Reactionsgemisch wurde mit Kohlensäure neutralisiert, auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, hierauf in Äther aufgenommen und nach Abdestillation des Äthers im Vacuum destilliert. Nach wiederholtem Destillieren, wobei das Glykol von etwa noch unverändertem Crotonaldehyd befreit wurde, erhielt ich schließlich eine Hauptmenge, die bei 18 *mm* Druck von 127 bis 134° übergieng. Außerdem erhielt ich in sehr geringer Menge eine Fraction von 146 bis 152°, die nicht weiter untersucht wurde. Die nieder siedende Fraction wurde nun der Elementaranalyse unterworfen.

Digitized by Google

0·193 *g* Substanz gaben 0·4694 *g* CO_2 und 0·1842 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}O_2$
C	66·33	66·66
H	10·60	11·11

Auch aus diesem Glykol wurde versucht, ein Diacetat darzustellen.

Diacetat.

4 *g* des Glykols wurden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid versetzt und am Rückflusskühler eine Stunde lang erhitzt, hierauf in kaltem Wasser aufgenommen, mit Natriumcarbonat neutralisiert, ausgeäthert und das nach Abdestillation des Äthers zurückbleibende, braune, eigenthümlich riechende Öl im Vacuum destilliert.

Bei einem Drucke von 15 *mm* geht von 129 bis 133° ein ganz blassgelb gefärbtes, dünnflüssiges Öl über, das der Elementaranalyse unterworfen wurde.

0·271 *g* Substanz gaben 0·6222 *g* CO_2 und 0·2221 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_4$
C	62·62	63·16
H	9·11	8·77

Somit war auch in diesem Falle das Vorhandensein zweier Hydroxyle festgestellt.

Schließlich wurde, um zu bestimmen, ob das Glykol ungesättigt sei, untersucht, wie viel Brom das Diacetat addiere. Zu diesem Zwecke wurde in die mittels Kältemischung gekühlte Lösung des Diacetates in Schwefelkohlenstoff vorsichtig aus einer Pipette Brom zugetropft, bis sich die Flüssigkeit dauernd färbte.

Digitized by Google

0·237 *g* Diacetat addierten 0·1754 *g* Brom.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_4Br_2$
Br.....	42·52	41·24

Zum Schlusse meiner Arbeit erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Dr. Adolf Lieben, für das warme Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen, und sehe mich auch veranlasst, dem Herrn Adjuncten Dr. Cäsar Pomeranz für die freundliche Förderung meiner Arbeit bestens zu danken.

Digitized by Google

Über explosivė Gasgemenge

(III. Mittheilung über die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge)

von

F. Emich.

(Mit 1 Textfigur.)

Durch die bisherigen Versuche[1] ist festgestellt worden, dass wir in der Dicke derjenigen Schichte, in welcher sich die Entzündung in einem explosiven Gasgemische eben noch fortpflanzen kann, eine Constante erblicken müssen, welche etwa wie die Entzündungstemperatur zur Charakteristik des betreffenden Gemenges dienen kann. Auch habe ich nachgewiesen, welchen Einfluss Druck, Temperatur und chemische Zusammensetzung auf den Verlauf des Phänomens ausüben, wobei sich u. a. herausgestellt hat, dass die Entzündlichkeit der Mischungen von Wasserstoff und Sumpfgas mit Sauerstoff oder von Wasserstoff mit Chlor immer dann am größten ist, wenn von dem schwereren Gemengtheil ein gewisser Überschuss vorhanden. Schließlich wurde auch gezeigt, dass sich die Zusammensetzung der leichtest entzündlichen Methan-Sauerstoffmischung in einfachster Weise aus den Daten berechnen ließ, welche für die Wasserstoff- und Kohlenoxydgemenge gefunden worden waren.[2]

---

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 6 und *19*, 299; Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, *106*, II. b und *107*, II. b.

[2] Es erschien wünschenswert, wenn möglich, auch für andere Kohlenwasserstoffe analoge Verhältnisse nachzuweisen. Vorläufig sind Versuche mit Acetylen ausgeführt worden. Wegen der geringen Dicke von nur 0·10 *mm*

Digitized by Google

Die angedeuteten Beziehungen erweckten die Hoffnung, dass vielleicht noch weitere gefunden und damit eine Art Erklärung des Phänomens gegeben werden könnte. Herr Hofrath Prof. Boltzmann hatte die Güte, mir auf meine Bitte einige Unterredungen zu gewähren, in welchen mit Rücksicht auf diese Fragen hauptsächlich erörtert wurde, in welcher Richtung etwa fernere Versuche anzustellen wären. Es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm für die Anregung und Belehrung herzlichst zu danken, die er mir gegeben hat.

I.

Vorerst sei die Frage berührt, ob die Beimischung von Sauerstoff zum Knallgas vielleicht durch eine Beeinflussung der Entzündungstemperatur eine günstige Wirkung auf die Entzündlichkeit dünner Schichten ausübt.

Die bisher über diesen Gegenstand bekannten Thatsachen lassen eine solche Vermuthung kaum angebracht erscheinen. Denn wenn wir die von Fr. Freyer und V. Meyer[1] bestimmten Entzündungstemperaturen mit den in den früheren Mittheilungen angegebenen Daten vergleichen, so zeigt sich kein Parallelismus:

Gasgemisch	Entzündungstemperatur	Dicke der dünnsten entzündlichen Schichte[2]
Wasserstoffknallgas	518—606°	65
Chlorknallgas	240—270°	87
Kohlenoxydknallgas	650—730°	170
Methanknallgas	606—650°	82

(gegen 0·22 *mm* beim Wasserstoffknallgas), welche der dünnsten entzündlichen Schichte zukommt, sind die Resultate leider nicht so ausgesprochen wie bei den bisherigen Gemischen; trotzdem kann gesagt werden, dass die gewonnenen Zahlen dem in der II. Mittheilung angegebenen Gesetze nicht widersprechen. Es dürfte deshalb für Kohlenwasserstoffe allgemein gelten. — Noch sei ergänzend bemerkt, dass das Maximum der Entzündlichkeit bei den Wasserstoff-Sauerstoff-Mischungen, wie es scheint, nicht dem Gemenge genau gleicher Raumtheile zukommt, sondern einem an Wasserstoff etwas reicheren.

[1] B. d. D. ch. G., 1893, R. 134.

[2] Eine Einheit entspricht 0·003414 *mm*.

Digitized by Google

Ferner ist die Beimischung von Stickstoff, beziehungsweise von Sauerstoff, wie wir gesehen haben, von gänzlich verschiedener Wirkung auf die Entzündlichkeit; dieser erhöht, jener verringert sie, und zwar sehr wesentlich. Stellt man dem gegenüber, dass die Entzündungstemperatur des Knallgases nach Mitscherlich[1] und nach Mallard und Le Chatelier[2] von der chemischen Zusammensetzung nicht sonderlich abhängt, so erscheint der gedachte Einfluss noch unwahrscheinlicher.

Immerhin schien es der Mühe wert, von diesem Gesichtspunkte aus die Entzündungstemperaturen der Stickstoffknallgasgemische neu zu bestimmen, umsomehr, als derlei Versuche nach dem von V. Meyer und seinen Schülern ausgebildeten Verfahren noch nicht angestellt worden sind.

Über die Entzündungstemperatur der Mischungen von Wasserstoffknallgas mit Stickstoff (nach Versuchen von Heinrich Walland).

Victor Meyer'sche Explosions-»Kugeln« wurden erst mittels der Quecksilberluftpumpe evacuiert und hierauf mit dem zu untersuchenden Gasgemisch — dem Quecksilbergasometer entnommen — gefüllt, in ein Metallbad getaucht, dessen Temperatur sich auf thermoelektrischem Wege feststellen ließ, wobei ein Le Chatelier'sches Element (Platin—Platinrhodium) zur Anwendung kam, dessen elektromotorische Kraft nach der Compensationsmethode bestimmt wurde. Als Fundamentalpunkte dienten die Siedetemperaturen von Schwefel und Selen.

Zur Prüfung des Apparates wurde zuerst eine Versuchsreihe mit reinem Knallgas ausgeführt, bei welcher sich die Entzündungstemperatur zu 589° ergab. Die Resultate zeigten eine unerwartete Constanz innerhalb weniger Grade, doch kann leider nicht angegeben werden, ob ein »Zufall« oder ein experimentell zu beherrschender Anlass vorlag.

In analoger Weise wurden Mischungen von Knallgas mit Wasserstoff, mit Sauerstoff und mit Stickstoff behandelt, wobei

---

[1] B. B., *26*, 164.

[2] B. B., *16*, 216.

Digitized by Google

sich im letzteren Falle die Daten zur folgenden Tabelle ergaben. Zu den erforderlichen Gasanalysen diente der große Hempel'sche Apparat.

Versuchsreihe	Volumprocente Stickstoff	Die Entzündung	
		trat ein	blieb aus
		bei Graden Celsius	
1	10·6	565	—
2	16·3	565	560
3	21·9	569	560
4	32·7	547	543
5	34·4	554	—
6	34·4	556	554
7	44·4	581	577
8	46·7	—	600
9	54·5	614	—
10	55·2	617	609
11	63·3	600	—
12	71·4	615	608

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass ein Zusatz von Stickstoff die Entzündungstemperatur des Knallgases nicht wesentlich beeinflusst; immerhin wird sie zuerst ein wenig erniedrigt, später etwas erhöht; das Minimum liegt bei einem Gehalt von etwa dreißig Procenten.

Die Mischungen von Knallgas mit Wasserstoff oder mit Sauerstoff zeigten bei zunehmendem Gehalt an nicht verbrennendem Bestandtheil ein ähnliches Verhalten, indem sich die sauerstoffhältigen Gemenge zwischen 571° und 608° entzündeten, die wasserstoffhältigen zwischen 575° und 607°, wenn der Zusatz im ersten Falle von 27·9 bis 80·4%, im zweiten von 6·0 bis 67·7% schwankte. Leider reichen die bisher gewonnenen Daten zur sicheren Feststellung eines Gesetzes nicht aus.

All diese Verhältnisse zwingen zur Annahme, dass die Entzündungstemperatur in keine directe, geschweige

Digitized by Google

denn in eine einfache Beziehung gebracht werden kann zur Dicke derjenigen Schichte eines explosiven Gasgemisches, in welcher sich die Entzündung eben noch fortzupflanzen vermag.

II.

Die größere Entzündlichkeit von dünnen Schichten derjenigen Mischungen, welche reich an Sauerstoff sind, lässt sich mit dem geringeren Wärmeleitungsvermögen dieses Bestandtheiles in Zusammenhang bringen. Doch ergibt sich dabei insoferne eine Schwierigkeit, als man die Verdünnung mit dem im Überschusse zugesetzten Bestandtheile von der mit einem völlig indifferenten Mittel (wie Stickstoff) unterscheiden muss und zur Vorstellung veranlasst wird, dass jener Überschuss in irgendeiner Weise Antheil am Verbrennungsprocess nimmt.

Wir haben im Princip auf diesen Umstand schon in der zweiten Mittheilung hingewiesen, indem dort das Schema

$$\begin{array}{ccc} H_2 & O-O & H_2O \quad O \\ + & & = \quad + \\ H_2 & O-O & H_2O \quad O \end{array}$$

aufgestellt worden ist. Es ist auch schon bemerkt worden, dass es sich bei dieser Auffassung um eine Art von Sauerstoffentwickelung bei einem Reductionsprocesse handeln würde, d. h. um eine Reaction, welche der Einwirkung von Wasserstoff auf schwefelsaure Permanganatlösung an die Seite gestellt werden könnte.

Da sich bei unseren Versuchen das Chlorknallgas dem Wasserstoffknallgas analog verhält, so war die Frage naheliegend, ob sich vielleicht auch Chloride unter Chlorentwickelung mittels Wasserstoff reducieren lassen. Versuche solcher Art hat Herr Assistent Dr. V. v. Cordier ausgeführt. Er nahm hiebei zuerst Lösungen, welche neben einer größeren Menge freier Salzsäure noch MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4, $KMnO_4$, CrO_3 enthielten. Da dieselben aber zu rasch Halogen entwickelten, so wurden sie später durch solche von Co_3O_4 und AsH_3O_4 ersetzt. Das Resultat jedoch war stets dasselbe, negative: eine gegebenen

Digitized by Google

Falles eintretende Chlorentwickelung war nie wesentlich verschieden, wenn man einmal mit Wasserstoff, ein andermal mit Luft schüttelte. Auch die Anwendung von Hexachlorbenzol führte zu keinem positiven Ergebnisse. Man kann also in der angedeuteten Hinsicht vorläufig den Parallelismus, welcher bei den verbrennenden Gasgemischen besteht, im Verhalten der wässerigen Lösungen nicht wiederfinden.

III.

Wenn, wie oben angedeutet worden ist, der leichtere Zerfall der Sauerstoffmolecüle bei unserem Phänomen eine Rolle spielt, so ist von einem Zusatze von Ozon wohl ein besonders günstiger Einfluss auf die Entzündlichkeit dünner Schichten zu erwarten. Die folgenden Angaben bestätigen die Richtigkeit dieser Vermuthung.

Apparat. Eine elektrolytische Zelle I (U-Rohr nach Art der Zelle *B*, Fig. 2 der zweiten Mittheilung) lieferte einen Wasserstoff- und einen Sauerstoffstrom, welche getrennt mittels Schwefelsäure getrocknet wurden. Sollten sauerstoffreichere Mischungen verwendet werden, so ließ ich die erforderliche Menge des Gases aus einer anderen elektrolytischen Zelle II zum zweiten Strome hinzufließen. Der Sauerstoff passierte nach dem Trocknen eine Houzeau'sche Röhre,[1] welche aus einer verticalen, 1 *mm* weiten Glascapillare bestand. Die innere »Belegung« bildete ein 0·4 *mm* starker Platindraht (besser wie Al), die äußere eine Spirale aus 0·5 *mm* starkem Nickeldrahte. Die beiden Drähte wurden mit den Polen eines Inductoriums (Keiser & Schmidt, 8 *cm* Funkenlänge) verbunden. Die Röhre befand sich in einer weiteren (oben trichterartig gestalteten), welche circa 75 *cm* lang war und eventuell mit einer Mischung von fester Kohlensäure und Äther gefüllt werden konnte.[2] Der Apparat lieferte bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff, der bis zu etwa 13% ozonisiert war, unter Zuhilfenahme der Kältemischung ergab sich ein Ozongehalt von circa

[1] Chem. Centralblatt, *1872*, 242.

[2] Siehe Beill, Monatshefte für Chemie, *14*, 71.

Digitized by Google

30%. Der Sauerstoff passierte die Röhre mit einer Geschwindigkeit von etwa einem Cubikcentimeter in der Minute. Bei rascherem Strome nimmt der Ozongehalt ab. Leider behält die Houzeau'sche Röhre ihre anfängliche Wirkung nicht sehr lange, indem sich das Platin nach vier- bis sechsstündiger Benützung mit einer braunen Schichte (wohl Oxyd) überzieht, welche, wie es scheint, das Ozon durch »Contactwirkung« zerstört, respective die Ausbeute verringert. Wenn auch die ursprüngliche Beschaffenheit des Platins und damit die Wirkung der Röhre leicht wieder herzustellen ist, so liegt in der erwähnten Veränderung doch deshalb ein großer Übelstand, weil man gezwungen wird, die Leistungsfähigkeit des Apparates durch möglichst oft vorzunehmende Ozonbestimmungen zu controlieren.

Der ozonisierte Sauerstoffstrom trat schließlich mit dem Wasserstoff gemischt in die bekannte Explosionsröhre (Fig. 1 der zweiten Mittheilung).

Die Bestimmung der Zusammensetzung des Gasstromes geschah in einfacher Weise dadurch, dass ich die relative Stärke der beiden galvanischen Ströme (Zelle I und Zelle II) mittels eines astatischen Spiegelgalvanometers ermittelte, welches in entsprechende Zweigleitungen eingeschaltet werden konnte.[1]

Bei der Ozonbestimmung trat der aus dem Explosionsrohre kommende Gasstrom zuerst in ein mit Jodkaliumlösung beschicktes Absorptionsgefäß, dann in ein Messrohr. Die weiteren Einzelnheiten ergeben sich von selbst.

Die Bestimmung der Entzündlichkeit erfolgte in der bisher geübten Weise.

Die Resultate derjenigen Versuchsreihe, welcher ich das meiste Vertrauen schenke, sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten. In derselben bedeuten A_I und A_{II} die Galvanometerausschläge, welche den Intensitäten der galvanischen Ströme entsprechen (die Indices beziehen sich auf die Zellen). Die folgende Colonne enthält die daraus berechnete Zusammen-

[1] Controle: In einem bestimmten Falle ergab sich durch die Galvanometerausschläge ein Gehalt von 50·8% Wasserstoff, während die Gasanalyse, mittels Hempels großem Apparate ausgeführt, die Zahl 50·6 lieferte.

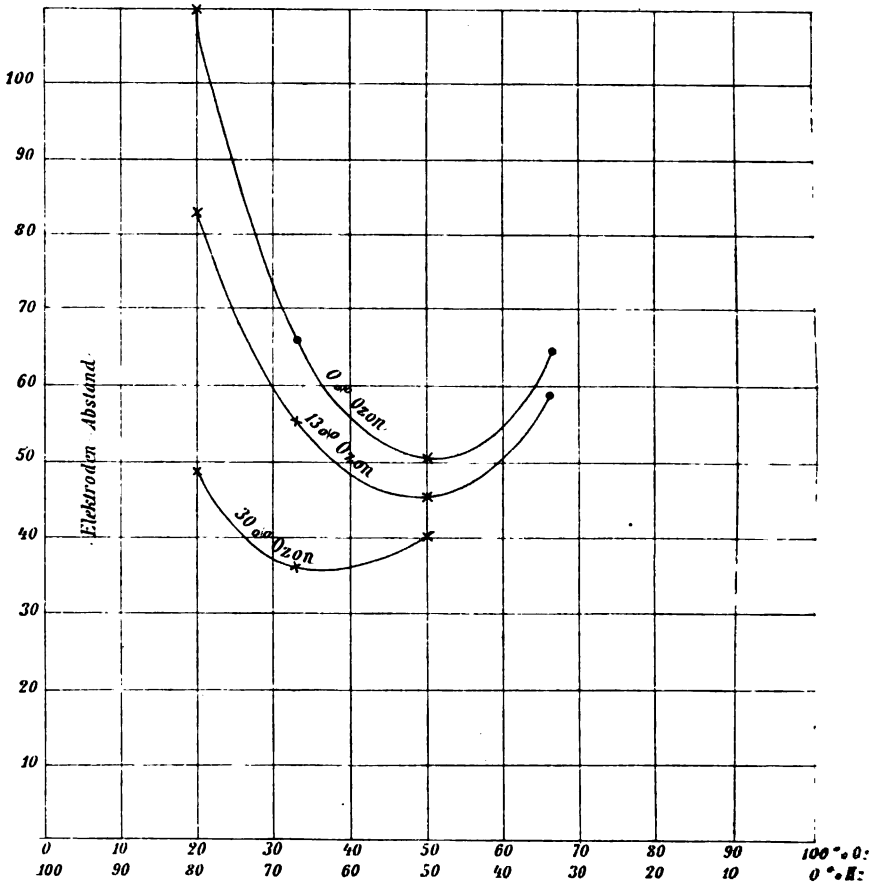
Digitized by Google

setzung des Gasstromes, wobei auf die durch die Ozonisierung herbeigeführte Contraction keine Rücksicht genommen worden ist, damit man die Resultate besser mit jenen der früheren Versuchsreihen vergleichen kann. Die nächste Colonne bringt die kürzesten Längen der zündenden Funken, d. h. die Dicke der dünnsten entzündlichen Schichte, ausgedrückt in dem bisherigen Maße, 1 Einheit = 0·003414 *mm*. Die letzte Colonne enthält den Gehalt des Sauerstoffes an Ozon, wieder ohne Rücksicht auf die Contraction (also in Gewichtsprocenten). »Oz« bedeutet, dass die Houzeau'sche Röhre in Thätigkeit war, und ein beigesetztes Sternchen, dass sie gekühlt wurde. Nach fünf bis sechs Explosionen wurde zur Controle des Apparates immer wieder die Entzündlichkeit gewöhnlichen Knallgases bestimmt, welche in Übereinstimmung mit Früherem Werte ergab, die 63 bis 65 Theilstrichen der Mikrometerschraube entsprachen.

Nr.		A_I	A_{II}	Zusammensetzung in Procenten		Elektrodenabstand	Ozongehalt
				Wasserstoff	Sauerstoff		
1	—	30	217			115	
2	—	30	214	19·7	80·3	113	
3	Oz	.	.			78	
4	Oz	.	.			.	13·4%
5	—	30·5	208·5			107	
6	—	30·5	208			107	
7	Oz*	30·2	210	20·2	79·8	48	
8	Oz*	.	.			47	
9	Oz*	66·5	209·5			36	
10	Oz*	67	210·2	32·7	67·3	35	
11	Oz*	.				.	29·0%
12	Oz*	137	132	50·4	49·6	40	
13	Oz*	.	.			.	32·0%
14	Oz	.	.			.	14·0%
15	—	28·2	211·5	19·1	80·9	115	
16	Oz	.	.			89	
17	Oz	66·8	211	32·5	67·5	55	
18	Oz	132	131·5			46	
19	Oz	132	131·5	50·0	50·0	45	
20	—	132	131·5			50	
21	Oz	.				.	11·7%

Digitized by Google

Werden die Zahlen in der in den vorigen Mittheilungen eingeführten Weise zur Construction von Curven benützt, so ergeben sich die folgenden Bilder, welche Wasserstoffsauerstoffmischungen entsprechen, deren Sauerstoff respective 0, 13 und 30 Gewichtsprocente Ozon enthält.[1]



[1] Die Curve, welche dem ozonfreien Knallgas entspricht, verläuft hier steiler wie die in der ersten Mittheilung enthaltene, was mit dem größeren Durchmesser der Wollaston'schen Elektroden zusammenhängt, der hier circa 6 *mm* betrug. Die Punkte ».« entsprechen Versuchsreihen, welche nicht angeführt worden sind.

Digitized by Google

Aus der graphischen Darstellung ist Folgendes zu entnehmen:

1. Das Ozon steigert die Entzündlichkeit dünner Knallgasschichten sehr bedeutend, z. B. ist ein Gemisch von etwa 40 Theilen Wasserstoff mit 60 Theilen 30procentigen Ozons fast doppelt so leicht entzündlich wie gewöhnliches Knallgas.

2. Das Maximum der Entzündlichkeit (Minimum des Elektrodenabstandes), welches bei den Wasserstoffsauerstoffmischungen etwa dem Gemenge gleicher Raumtheile zukommt, wird durch den Ozongehalt noch weiter zu Gunsten des Sauerstoffes verschoben, beim 30procentigen Ozon mag es jenseits von 60% Sauerstoff liegen.

Wir sehen also, dass dem Ozon gerade so wie dem gewöhnlichen Sauerstoff und dem Chlor eine specifische Wirkung bei dem Phänomen zukommt: dies geht namentlich daraus hervor, dass die Zunahme an Entzündlichkeit nicht allein auf die Zersetzungswärme des Ozons zurückgeführt werden kann, wie sich zeigt, wenn man die Entzündlichkeit des ozonisierten Knallgases mit derjenigen vergleicht, welche ein durch Compression entsprechend energiereicher gewordenes besitzen müsste. Wir wollen dabei einfachheitshalber annehmen, dass die Entzündlichkeit dünner Schichten dem Drucke vollkommen proportional sei.[1] Als Zersetzungswärme des Ozons ist der von Ostwald[2] als wahrscheinlichst angegebene Wert von 362 K für ein Molecül vorausgesetzt. Folgende Zusammenstellung enhält die näheren Daten (die Procentzahlen haben die Bedeutung von vorhin).[3]

[1] Vergl. die I. Mittheilung.

[2] Allgemeine Chemie, II, 48.

[3] Anmerkung während der Correctur. Nach der inzwischen erschienenen Mittheilung von O. Brunck, B. B. 1900, 1832 liefert die von mir angewandte und bisher im allgemeinen für einwandfrei gehaltene Methode der Ozonbestimmung — Einleiten des Gases in neutrale KJ-Lösung, Ansäuern und Titrieren mit Thiosulfat — Zahlen, welche nur 50 bis 60% der wahren Werte entsprechen. Die Versuche bedürfen daher einer Überprüfung.

Digitized by Google

Gasgemisch		Ozongehalt	Verbrennungswärme pro Liter	Elektrodenabstand	
				beobachtet	aus der Verbrennungswärme berechnet
Sauerstoff	Wasserstoff				
50	50	0	13 K	50	50
		13	13·8 »	45	47
		30	14·6 »	40	44
67	33	0	8·7 »	66	66
		13	9·7 »	55	59
		30	10·8 »	35	53
80	20	0	5·2 »	115	115
		13	6·3 »	89	95
		30	7·8 »	49	77

Als Grund für die günstige Wirkung des Ozons seien zwei (grundsätzlich identische) Vermuthungen aufgestellt. Es wäre möglich, dass die Gegenwart von freien Atomen, welche beim Zerfalle des Molecüles in größerer Menge auftreten dürften, den Verlauf der Verbrennungserscheinung so sehr beschleunigt oder dass die Reaction etwa im Sinne des Schemas

$$H_2 + O.O_2 = H_2O + O_2$$

1 Mol. : 1 Mol.

besonders leicht vor sich geht.

Die Gleichung erinnert insoferne an die beim nichtozonisierten Wasserstoffsauerstoffgemisch beobachteten Thatsachen, als hier auch das aus gleich viel Molecülen der beiden Art zusammengesetzte Gemisch in dünnster Schichte verbrennt. Aber auch mit dem Verhalten des Ozons als Oxydationsmittel überhaupt steht das Formelbild in Übereinstimmung.

IV.

Unter solchen Umständen erschien es wünschenswert, die Entzündlichkeit dünner Schichten an Zuständen zu studieren, in welchen wir eine größere Anzahl von freien Atomen annehmen.

Digitized by Google

Von den Mitteln, welche zu diesem Zwecke benützt werden können, sind im vorliegenden Falle einige durch die Natur der Sache ausgeschlossen. Vor allem die, welche z. B. bei der langsamen Oxydation des Phosphors etc. mitwirken; ebenso kann auch die Druckverminderung nicht in Betracht gezogen werden, da ihr ein besonderer (schon bekannter) Einfluss zukommt. (Sie dürfte bei den Versuchen von Mitscherlich[1] deshalb die Ursache der Herabsetzung der Entzündungstemperatur sein, weil sie die Bildung freier Atome begünstigt.) Es bleiben also nur elektrische Schwingungen und Röntgenstrahlen übrig. Bei diesen sind chemische Wirkungen bisher fast noch nicht beobachtet worden, jene hingegen können, wie allgemein bekannt, nicht nur die Bildung zahlreicher Körper, wie Ozon, Ammoniak etc. aus ihren Bestandtheilen veranlassen, sondern sie haben auch noch in anderer Hinsicht vom chemischen Standpunkte Anlass zu interessanten Beobachtungen gegeben.[2]

Für die Versuche mit Röntgenstrahlen benützte ich ein Inductorium von 25 *cm* Schlagweite mit Deprez-Unterbrecher.[3] Die Röhren waren theils solche mit, theils solche ohne Antikathode;[4] sie wurden in die unmittelbare Nähe des Explosionsrohres gebracht, welches an passender Stelle ein circa 1 cm^2 großes Fenster aus paraffiniertem Kork oder Aluminiumblech hatte; dieses besaß im mittleren Theile eine Dicke von nicht ganz 0·2 *mm*.

Um elektrische Schwingungen auf das Knallgas einwirken zu lassen, wurde ein Explosionsrohr verwendet, an welchem beiderseits eprouvettenartige Gefäße angesetzt waren; dieselben enthielten Petroleum und in dieses eingesenkt die (kugelförmigen) Conductoren, welche mit der Lecher'schen oder der Tesla'schen Anordnung verbunden wurden. Im letzteren Falle

[1] B. B., *26*, 399.

[2] Hemptinne, Z. f. ph. Ch., *22*, 358; *23*, 483. — Kaufmann, daselbst, *28*, 673.

[3] Er stammte aus der Fabrik von Ernecke, Berlin und functioniert ausgezeichnet.

[4] Sie waren theils von Ernecke, theils von der Berliner Allg. Elektricitätsgesellschaft bezogen worden.

Digitized by Google

gelangte der eben erwähnte Inductor auch in Verbindung mit einem Wehnelt-Unterbrecher zur Anwendung.

Das Knallgas stand entweder unter gewöhnlichem oder unter vermindertem Drucke. Mittels der Teslaströme konnte es leicht zu schwachem Leuchten gebracht werden, ohne sich zu entzünden.

Trotz dieser mannigfachen Abänderungen blieben die Versuche stets von demselben negativen Erfolge begleitet, das Knallgas änderte seine Entzündlichkeit unter dem Einflusse der genannten Agentien nicht merklich.[1]

Dieses Resultat kann freilich ohneweiteres auf die zu geringe Zahl von freien Atomen zurückgeführt werden, welche bei Anwendung von Röntgenstrahlen weniger als $\frac{1}{10^{12}}$, in Geißler'schen Röhren weniger als $\frac{1}{10^{9}}$ der Gesammtmenge betragen soll.[2]

V.

Es muss also vorläufig unentschieden bleiben, ob das überschüssig zugesetzte Chlor oder der überschüssig zugesetzte Sauerstoff wesentlich infolge ihres geringen Wärmeleitungsvermögens oder ob sie infolge der leichteren Disociierbarkeit ihrer Molecüle günstig auf die Entzündlichkeit von dünnen Knallgasschichten einwirken oder ob noch andere Ursachen in Betracht kommen.

Wenn wir der Ansicht sind, dass die erste Auffassung allein nicht zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen hinreicht, so liegt der Grund dafür vornehmlich in folgenden Momenten:

1. Trotz des verschiedenen Wärmeleitungsvermögens, welches Chlor und Sauerstoff besitzen, verhalten sich die beiden Wasserstoffmischungen insoferne analog, als die größte Entzündlichkeit annähernd dann erreicht wird, wenn die Menge

[1] Wenn ich das Mittel aus circa 20 Versuchen ziehe, so kommt allerdings dem von Röntgenstrahlen getroffenen Gas eine etwas größere Entzündlichkeit zu, aber der Unterschied (Elektrodenabstand 62·5 gegen 62·7 beim nicht leitenden Gase) ist so gering, dass er durch Versuchsfehler verursacht sein kann.

[2] Lehmann, Elektr. Lichterscheinungen, S. 129 und 213.

Digitized by Google

des Wasserstoffes die Hälfte der zur vollständigen Verbrennung erforderlichen beträgt.

2. Die Entzündlichkeiten der eigentlichen Knallgase (d. h. der vollständig verbrennenden Mischungen) und die der leichtest entzündlichen Mischungen stehen bei den beiden Gasgemengen in demselben Verhältnisse. Es wird durch die Zahlen

$$65 : 48 = 1 \cdot 35$$

und

$$87 : 63 = 1 \cdot 38$$

ausgedrückt. (Hiebei entspricht bekanntlich

65....der Entzündlichkeit des Wasserstoffknallgases,

87....der Entzündlichkeit des Chlorknallgases,

48....der Entzündlichkeit der leichtest entzündlichen H_2—O_2-Mischung,

63....der Entzündlichkeit der leichtest entzündlichen H_2—Cl_2-Mischung.)

An die Punkte 1 und 2 ließe sich die Vorstellung knüpfen, dass die Dissociationsverhältnisse für das Sauerstoffmolecül unter den hier bestehenden Bedingungen in der Knallgasflamme annähernd dieselben sind wie die .für das Chlormolecül im verbrennenden Chlorknallgase.

3. Beim getrockneten Kohlenoxydknallgase vergrößert sich die Entzündlichkeit beträchtlich durch den Zusatz kleiner Wasserdampfmengen, welche vielleicht wohl die Dissociationsverhältnisse, nicht aber das Wärmeleitungsvermögen wesentlich beeinflussen können.

4. Ferner ist zu bedenken, dass sich die Zusammensetzung der leichtest entzündlichen Sumpfgas-Sauerstoffmischung aus den Daten leicht berechnen ließ, welche wir beim Kohlenoxyd- und beim Wasserstoffknallgase gewonnen haben. Dies könnte wohl kaum der Fall sein, wenn bei dem Phänomen wesentlich nur das Wärmeleitungsvermögen in Betracht käme.

5. Endlich sind noch die beim ozonhältigen Knallgase discutierten Resultate zu berücksichtigen, bei welchem die Zunahme an Entzündlichkeit größer ist, als man nach dem Energiewert erwarten würde.

Digitized by Google

Durch diese Auseinandersetzung sind übrigens auch die am Schlusse der vorigen Mittheilungen angegebenen Reactionsschemen

$$\begin{array}{l} H_2O+O-O \\ \\ H_2O+O-O \end{array} \quad \begin{array}{c} H_2O \\ = \\ H_2O \end{array} \quad \begin{array}{c} O \\ + \; | \\ O \end{array}$$

und

$$\begin{array}{l} H \\ | + \\ H \end{array} \quad \begin{array}{c} Cl-Cl \\ \\ Cl-Cl \end{array} \quad \begin{array}{c} = \\ \\ = \end{array} \quad \begin{array}{c} HCl \\ + \\ HCl \end{array} \quad \begin{array}{c} Cl \\ \\ Cl \end{array}$$

bis zu einem gewissen Grade weiter begründet, denn in dem Augenblicke, in welchem man dem überschüssigen Sauerstoffe (oder Chlor) einen Antheil an der Reaction zuspricht, kommen die Dissociationsverhältnisse seines Molecüls in erhöhtem Maße in Betracht.

Indes kann die Rolle, welche irgendein Verdünnungsmittel spielt, gewiss auch noch in anderer Weise aufgefasst werden. Man könnte etwa Vorgänge in den Flammen annehmen, die durch die Bilder

$$O\boxed{H_2+O} = O+H_2O \quad \text{oder} \quad H\boxed{OH+H} = H+H_2O$$

veranschaulicht werden und welche z. B. geeignet sind, die Analogie zwischen Flamme und elektrolytisch-dissociierter Lösung zum Ausdrucke zu bringen und an die Gegenwart von freien Atomen in den Flammen und Flammengasen zu erinnern, liegt doch hier wie dort das wesentliche Merkmal in einer enormen Beweglichkeit gewisser Complexe, ohne welche man sich z. B. die Bildung von salpetriger Säure, von Ozon, Cyan, Acetylen u. s. w. in den Flammen und viele andere Erscheinungen kaum erklären könnte.

Wenn wir bei unserem Phänomen das Hauptgewicht auf den leichten Zerfall der Sauerstoff-, beziehungsweise Chlormolecüle legen, so bleibt noch zu erklären, warum sonst der Wasserstoff, im Überschusse zugesetzt, einen günstigen, d. h. beschleunigenden Einfluss auf die Wasser-, beziehungsweise Salzsäurebildung ausübt. Man hat doch einen solchen

Digitized by Google

sowohl bei der Fortpflanzung der Flamme,[1] wie auch bei der Fortpflanzung der Explosionswelle[2] beobachtet.

Der Grund für diese Verschiedenheit kann vielleicht darin gefunden werden, dass unser Verbrennungsprocess wegen der abkühlenden Wirkung der Wollaston'schen Elektroden[3] bei einem Temperaturminimum vor sich gehen dürfte, für welches angenommen werden müsste, dass die Bedingungen für einen massenhaften Zerfall der Wasserstoffmolecüle noch nicht vorhanden sind.[4]

Allerdings besteht auch eine Reihe von Angaben, aus welchen man auf einen leichten Zerfall der Wasserstoffmolecüle schließen könnte. Wir erwähnen z. B. die Intensität des Dampfstrahlphänomens und die Ausführungen von Vaubel[5] und Sperber.[6] Für die Beschreibung der Erscheinungen, mit welchen wir uns in den vorliegenden Zeilen beschäftigen, wäre es sogar sehr bequem, den Wasserstoff gegenüber dem Chlor oder Sauerstoff völlig dissociiert anzunehmen: die Verbrennung würde dann in dünnster Schichte vor sich gehen, wenn die der atomistischen Zusammensetzung des Verbrennungsproductes entsprechende Anzahl Theilchen vorhanden wäre, d. h. bei den Gemengen

$H+Cl_2$ . . . . . 1 Vol. Wasserstoff + 2 Vol. Chlor (1 Theilchen auf 1 Theilchen)
$H+H+O_2$ . . 1 » » + 1 » Sauerstoff (2 » » 1 »)

Wenn man jedoch dem entgegenhält, dass z. B. bei der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Knallgas nur Ozon-, nicht aber Wasserbildung erfolgt,[7] oder dass umgekehrt Ozon auf fertigen Wasserstoff nicht einwirkt,[8] während »nascierender« Wasserstoff bekanntlich sehr reactionsfähig ist, so erscheint eine Annahme, welche den leichten Zerfall der Wasserstoffmolecüle zur Basis hat, höchst unsicher. Alle diese Überlegungen kranken eben an dem Übelstande, dass wir, wie mir Herr Prof. Boltzmann mittheilte und die ein-

---

[1] S. z. B. Michelson, Wiedemanns Annalen, *273* (1889), 1.

[2] Dixon, Z. f. ph. Ch., *12*, 141.

[3] Hiebei kommt wesentlich die Wärmeleitung (nicht -Strahlung) in Betracht, da berußte Elektroden wie blanke wirken.

[4] Nach Versuchen von M. Bodenstein (Z. ph. Ch., *29*, 628) wirkt bekanntlich ein Wasserstoffüberschuss beim Erhitzen von Knallgas auf die Temperatur von 572° C. beschleunigend auf den Process der Wasserbildung. Doch handelt es sich hier augenscheinlich um ganz andere Versuchsbedingungen, da die Vereinigung der Gase flammenlos erfolgt.

[5] Journ. f. prakt. Ch., [2], *55*, 546. — Vaubels Darlegungen haben bekanntlich mehrfachen Einwand erfahren.

[6] Z. f. anorg. Ch., *14*, 169.

[7] Berthelot, Compt. rend., *88*, 50; Dammer, anorg. Ch., I, 407.

[8] Schönbein, Dammer, anorg. Ch., I, 406.

Digitized by Google

schlägige Literatur[1] bestätigt, namentlich über die Dissociationswärme des Wasserstoffes nichts Bestimmtes wissen.

Durch das früher Gesagte soll natürlich nicht behauptet werden, dass die Wasserstoffatome bei der Verbrennung dünner Knallgasschichten keine Rolle spielen. Ich glaube vielmehr, dass ihnen ganz allgemein in den Flammen eine besonders wichtige Function zukommt, indem sie zufolge ihrer enormen Beweglichkeit mehr als alle anderen in Betracht kommenden Theilchen die Rolle eines Vermittlers übernehmen können.

Macht man in Anlehnung an die Hypothese von Armstrong[2] die Voraussetzung, dass Verbrennungsprocesse nur bei Wechselwirkung von Atomen möglich sind, und bedenkt man weiter, dass den Theilchen des schwer flüchtigen Kohlenstoffes jedenfalls eine sehr geringe Beweglichkeit zukommt, so kann man sich leicht vorstellen, dass es im trockenen Kohlenoxydknallgase zu keiner Flammenbildung kommen kann, wenngleich in der Nähe heißer Flächen eine Reaction erfolgt. Da es sich bei unserer Ansicht um keine specifische Wirkung des Wasserstoffes handelt, so ist auch erklärlich, dass bei genügend hoher Temperatur, z. B. beim Cyan- oder Schwefelkohlenstoff-Knallgase, etwa der Stickstoff oder Schwefel seine Rolle übernehmen können.

Dem Einwande von Dixon,[3] dass die Hauptschwierigkeit der Armstrong'schen Hypothese in der großen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle liege, könnte vielleicht damit begegnet werden, dass es sich im Sinne unserer Auffassung weniger um Übertragung einer chemischen Reaction von Molecül zu Molecül, als vielmehr um die eines Bewegungszustandes überhaupt handeln dürfte, womit die Beobachtungen von Öttingen und Gernett[4] und die von Wright[5] in gutem Einklange stehen.

Damit soll nicht gesagt sein, dass solche Vorstellungen für alle Fälle, bei welchen Feuchtigkeitsspuren eine Rolle

---

[1] Wiedemann, Ostwald, allg. Ch., *2*, 49. Vaubel, Sperber, l. c.

[2] Dixon, Chem. Centralbl., 1896, I, 950.

[3] L. c.

[4] Wiedemanns Annalen (1888), *33*, 586.

[5] Beiblätter zu Wiedemanns Annalen (1888), 461.

Digitized by Google

spielen, angebracht seien. Diese kann vielmehr bei anderer Gelegenheit auch wieder eine ganz andere sein. Gewiss sind z. B. die Reaction zwischen Chlorwasserstoff und Ammoniak oder die zwischen Sauerstoff und Stickoxyd Vorgänge, welche den Verbrennungserscheinungen nicht unmittelbar an die Seite gestellt werden dürfen. Dies geht insbesondere aus den Versuchen von Hemptinne[1] hervor, welcher gezeigt hat, dass die Zone, in welcher Salmiak oder Stickstofftetroxyd entstehen, dem elektrischen Strome den Durchgang nicht gestattet, während die Flammen im allgemeinen bekanntlich ein ziemlich beträchtliches Leitungsvermögen besitzen.

[1] Z. f. physik. Ch., *12*, 254.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über die Condensation des Isobutyraldehyds mit Propionaldehyd

von

Dr. **Moriz Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1900.)

Vor einer Reihe von Jahren haben Lieben und Zeisel[1] im Verlaufe ihrer Studien »Über Condensationsproducte der Aldehyde und deren Derivate« durch Condensation des Propionaldehyds das Methyläthylacroleïn und durch Condensation des Propionaldehyds mit Acetaldehyd den Tiglinaldehyd erhalten und die Constitution dieser Verbindungen in unzweideutiger Weise aufgeklärt. Über die Condensation des Propionaldehyds mit Furfurol ist von G. Schmidt[2] berichtet worden, während v. Miller und Kinkelin[3] den durch Condensation von Propionaldehyd mit Benzaldehyd entstehenden α-Methylzimmtaldehyd zum Gegenstande der Untersuchung gemacht haben.

Über Anregung des Herrn Hofrathes Prof. Dr. Ad. Lieben habe ich nun Isobutyraldehyd auf Propionaldehyd einwirken lassen, um so anschließend an die im hiesigen Laboratorium in den letzten Jahren durchgeführten Arbeiten,[4] die zur Synthese der Homologen des Acetaldols führten, zu einem noch fehlenden Gliede in der Reihe der β-Oxyaldehyde zu gelangen.

Analog der bei der Condensation des Isobutyraldehyds mit anderen Aldehyden gemachten Beobachtung, dass seine

---

[1] Monatshefte für Chemie, IV, S. 10 u. f.; ebenda, VII, S. 53 u. f.

[2] Berl. Ber., 14, 574.

[3] Berl. Ber., 19, 526.

[4] Monatshefte für Chemie, XVII, 643, 672, XVIII, XIX, XX.

Digitized by Google

Condensationsfähigkeit im wesentlichen auf der Tendenz seines α-Wasserstoffatoms, an die Aldehydgruppe anderer Aldehyde sich unter Bildung der CHOH-Gruppe anzulagern, beruht, musste ich auch im vorliegenden Falle eine in diesem Sinne verlaufende Reaction erwarten:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CHO + CH_3CH_2CHO = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix} C.CHO \\ | \\ CHOH.CH_2CH_3. \end{matrix}$$

Meine Untersuchungen, deren Ergebnisse ich in den folgenden Blättern niederlegen will, haben es hingegen sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Aldolcondensation von Isobutyraldehyd mit Propionaldehyd in dem anderen Sinne erfolgt, wie es zwar nach der Regel von Lieben und Zeisel möglich erscheint, aber von dem bisher beobachteten Verhalten des Isobutyraldehydes abweicht:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CHO + CH_3CH_2CHO = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CHOH.CH\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CHO. \end{matrix}$$

Für Aldole dieser Constitution ist es aber eine charakteristische Eigenschaft, bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke unter Abspaltung von Wasser in Homologe des Acroleïns überzugehen. Auch das von mir studierte additionelle Condensationsproduct aus Isobutyraldehyd und Propionaldehyd lieferte hiebei den ungesättigten Aldehyd der Structur

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH:C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CHO, \end{matrix}$$

woraus sich dann selbstverständlich auch die Constitution des Aldols als

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CHOH.CH\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CHO \end{matrix}$$

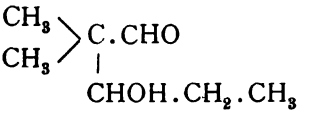
ergeben würde.

Es soll indes gleich hier bemerkt werden, dass die Bildung dieses ungesättigten Aldehyds auf diesem Wege nur in sehr geringer Menge erfolgte, während als Hauptreaction der Zerfall in die beiden Aldehyde beobachtet wurde, ein Verhalten, das

Digitized by Google

im Lichte der Auffassung des Herrn Hofrathes Lieben nicht ganz dem des Acetaldols, Propionaldols und Valeraldols an die Seite zu stellen wäre, die ja doch alle ziemlich glatt in die correspondierenden ungesättigten Aldehyde übergehen, sondern natürlich weit eher an die ausgeprägte Tendenz des Isobutyraldols und der analog constituierten β-Oxyaldehyde zum Zerfalle in ihre Componenten erinnern würde.

Allerdings könnte, wenn man die Formel



als den wahrscheinlichen Ausdruck der Constitution des Aldols auffassen würde, die, wenn auch so geringe, Entstehung des ungesättigten Condensationsproductes kaum eine plausible Erklärung finden.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen will ich mit der Darlegung meiner Versuchsergebnisse beginnen.

Das Aldol.

Als condensierendes Agens habe ich mich der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Pottaschelösung bedient, die auch Thalberg zur Bereitung des Propionaldols und Brauchbar zur Bereitung des Isobutyraldols in Anwendung gebracht haben.

Äquimoleculare Mengen reinen Propionaldehyds[1] und acetonfreien Isobutyraldehyds,[2] den ich nach Fosseks Methode durch Entpolymerisieren der trimolecularen Paraform mir bereitet hatte, wurden in gut schließender Stöpselflasche mit dem gleichen Volum der gesättigten Pottaschelösung zusammengebracht und bis zur eintretenden Erwärmung geschüttelt. Die unter bedeutender Temperaturzunahme nunmehr verlaufende Reaction durch äußere Kühlung einzuschränken, war überflüssig, da die Bildung hochsiedender, durch Verharzung der Aldehyde entstehender Condensationsproducte niemals beobachtet wurde. Nach dem Erkalten ist der Aldehydgeruch fast

[1] Siedepunkt 49 bis 51°. Vergl. Lieben und Zeisel, Monatshefte für Chemie, IV, 14.

[2] Siedepunkt 63 bis 64° (Monatshefte für Chemie, IV, 660).

Digitized by Google

vollständig verschwunden und eine Contraction der ursprünglichen Aldehydschichte zu constatieren, die jetzt milchig trübe erscheint und eine außerordentlich zähflüssige Consistenz angenommen hat. Das dicke Öl wurde mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und der nach dem Verjagen des Äthers resultierende Rückstand einer sorgfältigen Fractionierung im Vacuum unterzogen. Nach dieser mit mehr oder minder großen Substanzverlusten verbundenen Destillation geht die Hauptmenge unter einem Drucke von 20 *mm* von 98 bis 100° über.

Die Elementaranalysen ergaben die Zahlen:

I. 0·2601 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2537 *g* Wasser und 0·6118 *g* Kohlensäure.

II. 0·2587 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2497 *g* Wasser und 0·6099 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{14}O_2$
	I.	II.	
C	64·15	64·29	64·61
H	10·83	10·72	10·77

Der Körper stellt somit — wenigstens den Analysenresultaten gemäß — das gesuchte Aldol dar, und sein chemisches Verhalten bestätigte den Aldolcharakter. Die Anwesenheit einer Aldehydgruppe konnte durch Oximierung nachgewiesen werden. Desgleichen konnte durch Reduction das entsprechende Glycol $C_7H_{16}O_2$ und durch Oxydation die Oxysäure $C_7H_{14}O_3$ erhalten werden.

Es erscheint bemerkenswert, dass das nicht destillierte Rohproduct noch stets mit Isobutyraldol und auch mit Propionaldol verunreinigt ist. Die vollständige Abtrennung dieser Aldole von dem der Hauptmenge nach entstandenen gemischten Aldol auf dem Wege der fractionierten Destillation ist zwar nicht unmöglich, aber immerhin mit gewissen Schwierigkeiten verbunden.

So erhält man immer bei der Vacuumdestillation des Rohaldols eine oberhalb 100° im Vacuum siedende Endfraction,

Digitized by Google

die nach oftmaliger Rectification bei 106 bis 108° bei 17 *mm* übergeht und auch durch die Elementaranalyse mit Isobutyraldol sich identificieren ließ:

I. 0·1783 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1742 *g* Wasser und 0·4377 *g* Kohlensäure.

II. 0·2042 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1992 *g* Wasser und 0·4989 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{16}O_2$
	I.	II.	
C	66·95	66·63	66·66
H	10·85	10·83	11·11

Brauchbar[1] gibt den Siedepunkt des Isobutyraldols zu 104 bis 109° bei 17 *mm* an.

Auf die Anwesenheit von Propionaldol im Rohproducte gestattet das Entstehen von Methyläthylacroleïn bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke einen Schluss. Um nun das Methyläthylacroleïn nachzuweisen, wurde das Rohaldol durch zweistündiges Kochen unter Rückfluss zerlegt und aus den Zersetzungsproducten durch wiederholte Destillation eine Fraction um 140° isoliert. Dieses Product, das mit einer allerdings relativ geringen Menge des bei der Zersetzung des gemischten Aldols entstehenden ungesättigten Aldehyds $C_7H_{12}O$ verunreinigt sein mochte, wurde der Oximierung mit den berechneten Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und wasserfreier Soda in alkoholisch-wässeriger Lösung unterworfen. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Alkohol aus dem Wasserbade abdestilliert, das im Rückstande ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und nach Verjagung desselben im Vacuum fractioniert. Unter einem Drucke von 15 *mm* begann bei 92° die Destillation einer wasserhellen Flüssigkeit, die zum großen Theile in der Vorlage zu einem weißen Krystallbrei erstarrte. Derselbe wurde zur Entfernung des anhaftenden öligen Oxims $C_7H_{13}NO$[2] scharf abgepresst und aus Ligroin umkrystallisiert.

[1] Monatshefte für Chemie, XVII, 638.

[2] Dieser Körper wird später beschrieben. (S. 969.)

Digitized by Google

Ich erhielt so derbe, flache Nadeln, die, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, zwischen 46 und 47° schmolzen. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit Soloninas[1] Angabe bezüglich des Methyläthylacroleïnoxims (48 bis 49°) nahe überein.

Das Aldol aus Isobutyraldehyd und Propionaldehyd ist in frisch destilliertem Zustande eine wasserhelle ölige Flüssigkeit, die nach einiger Zeit außerordentlich zähflüssig wird. Es ist von schwachem, an die beiden Aldehyde erinnerndem Geruche. Schwer löslich ist es in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol, von intensiv bitterem, brennendem Geschmacke.

Für seine Constitution beweisend ist zunächst sein Verhalten bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke. Hiebei zerfällt es zum allergrößten Theile in die beiden Aldehyde.[2] In sehr geringer Menge entsteht dabei ein ungesättigter Aldehyd $C_7H_{12}O$, der in der Fraction 140 bis 160° enthalten ist. Dieselbe wurde zur Entfernung des vielleicht noch spurenweise darin enthaltenen Methyläthylacroleïns mit Sulfitlauge einmal durchgeschüttelt, dann mit einer verdünnten Natriumbicarbonatlösung zur Entfernung der anhaftenden schwefligen Säure digeriert und nach dem Trocknen destilliert. Die Hauptmenge gieng dabei von 140 bis 150° und der weitaus größte Theil von 145 bis 150° über. Auch in seinem Geruche war der Körper völlig identisch mit dem auf anderem Wege bereiteten Aldehyd $C_7H_{12}O$. Desgleichen wies darauf die Moleculargewichtsbestimmung[3] hin. 0·0201 *g* Substanz bewirkten beim Vergasen im Dampfe des siedenden Toluols nach Bleier-Kohn eine Druckerhöhung von 169·5 *mm* Paraffinöl. Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Toluol = 910):

---

[1] Berl. Ber., 20; Ref. S. 699.

[2] Auf die Bildung von Acetaldehyd neben Crotonaldehyd bei der Destillation des Acetaldols unter gewöhnlichem Druck ist neuerdings von E. Charon (Ann. Chim. Phys. [7], 17, 197) hingewiesen worden.

[3] Zur Ausführung dieser und der anderen in dieser Arbeit angeführten Moleculargewichtsbestimmungen nach der schönen Methode von Bleier-Kohn hat mir weiland Dr. Leopold Kohn die Benützung seines Apparates gestattet und mir in liebenswürdiger Weise seine Unterstützung zutheil werden lassen, deren dankend zu gedenken ich schon aus tiefster Pietät für den nunmehr verewigten Forscher mich verpflichtet fühle.

Digitized by Google

		Berechnet für $C_7H_{12}O$
m	107·91	112

Da aber diesem ungesättigten Aldehyde, wie ich später noch zeigen will, zweifellos die Constitution

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH:C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix}$$

zukommt, so würde für das Aldol die Structur

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CHOH.CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix}$$

folgen.

Eine glattere Wasserabspaltung erleidet das Aldol, wenn man es mit einer gesättigten Lösung von Natriumacetat im geschlossenen Rohre auf 100° während 10 Stunden erhitzt. Bei der Destillation des Röhreninhaltes mit Wasserdampf erhält man ein gelbes, stark riechendes Öl. Durch Destillation konnte dasselbe in einen aus Isobutyraldehyd und Propionaldehyd bestehenden Vorlauf und eine dem Aldehyd $C_7H_{12}O$ entsprechende Fraction zerlegt werden.

Wollte man für das Aldol die Constitution

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C.CHO$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad CHOH.CH_2.CH_3$$

annehmen, so könnte die Bildung des Aldehyds $C_7H_{12}O$ in der eben erwähnten Reaction nur so erklärt werden, dass nach erfolgter Aufspaltung in Isobutyraldehyd und Propionaldehyd eine Condensation dieser beiden Aldehyde unter Wasseraustritt in dem anderen Sinne vor sich gehen würde:

I. $$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C.CHO \quad = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CHO + CH_3CH_2CHO.$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad CHOH.CH_2CH_3$$

II. $$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CHO + CH_3CH_2CHO = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCH:C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix} +$$
$$+ H_2O.$$

Digitized by Google

Wäre diese Annahme richtig, so müsste ein äquimoleculares Gemenge der beiden Aldehyde, in genau der gleichen Weise mit Natriumacetatlösung bei 100° im Rohre behandelt, gleichfalls den Aldehyd $C_7H_{12}O$ liefern.

Das Ergebnis des Versuches bewies die Unrichtigkeit der gemachten Voraussetzung. Denn es ließ sich leicht constatieren, dass der gesammte Isobutyraldehyd unverändert blieb, während der Propionaldehyd zum großen Theile in Methyläthylacroleïn übergeführt wurde.

In diesem differenten Verhalten des Aldols einerseits, des Aldehydgemenges anderseits gegenüber Natriumacetat ist ein zwar indirectes, aber, wie ich glaube, besonders wichtiges Argument zugunsten der Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CHOH.CH\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CHO \end{matrix}$$

gegeben.

Die Thatsache, dass ich bei diesem Condensationsversuche mit Natriumacetatlösung nicht den Aldehyd $C_7H_{12}O$ erhalten konnte, muss übrigens leicht verständlich erscheinen. Denn nach den Beobachtungen von Lieben und Zeisel[1] ist der Propionaldehyd durch gesättigte Natriumacetatlösung bereits bei 100°, und zwar fast quantitativ zu Methyläthylacroleïn condensierbar, während der Isobutyraldehyd erst bei 180°, und auch da nicht vollständig, unter dem Einflusse des gleichen Condensationsmittels die von Brauchbar und L. Kohn[2] aufgeklärte Estercondensation eingeht, bei der das primäre Octoglycolmonoisobutyrat entsteht.

Oximierung.

15 *g* Aldol wurden in alkoholisch-wässeriger Lösung mit den berechneten Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und wasserfreier Soda zusammengebracht. Das Gemisch wurde mehrere Stunden stehen gelassen, schließlich zur Vollendung der Oximierung im Wasserbade am Rückflusskühler eine halbe

[1] Monatshefte für Chemie, IV, 16 u. f.

[2] Monatshefte für Chemie, XIX, 16.

Digitized by Google

Stunde in gelindem Sieden erhalten. Sodann wurde die Hauptmenge des Alkohols aus dem Wasserbade abdestilliert, die erkaltete Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium durch Abdestillieren vom Äther befreit. Der Rückstand, der Destillation im Vacuum unterzogen, gieng ohne einen Vorlauf unter einem Drucke von 21 *mm* constant bei 144° als ein farbloses, außerordentlich dickes Öl von Oximgeruch über.

Die Elementaranalyse ergab die Zahlen:

0·2307 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2184 *g* Wasser und 0·4903 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}NO_2$
C.....	57·96	57·93
H	10·51	10·34

Die Oximbildung ist somit nach der Gleichung verlaufen:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\,CHOH\,CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix} + NH_2OH =$$

$$= \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\,CHOH\,CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH:NOH\end{matrix} + H_2O.$$

Oxydation.

Die Oxydation wurde mit der auf ein O berechneten Permanganatmenge in saurer Lösung durchgeführt. In ungefähr $1^1/_2$ *l* Wasser, das mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt war, wurden 20 *g* Aldol suspendiert und eine wässerige Lösung der erforderlichen Permanganatmenge allmählich hinzugefügt. Als nach kurzer Zeit Entfärbung eingetreten war, wurde der ausgeschiedene Braunstein filtriert und die Flüssigkeit hierauf der Destillation im Wasserdampfstrome unterzogen, um die Trennung der flüchtigen *(A)* von den nicht flüchtigen *(B)* Oxydationsproducten durchzuführen.

A. Mit den ersten Antheilen des stark sauer reagierenden Destillates gieng ein Öl über, das sich in einem Überschusse

Digitized by Google

des übergehenden Wassers wieder löste. Als nach mehrstündiger Destillation die saure Reaction im Destillate abzunehmen begann, wurde unterbrochen. Das Destillat wurde, um die freien Säuren zu binden, durch Digestion mit überschüssigem kohlensauren Kalk neutralisiert und dann zur Hälfte abdestilliert. Durch wiederholtes Abdestillieren des jetzt erhaltenen Destillates konnte jenes ursprünglich in Lösung gegangene neutrale Öl gewonnen werden. Dasselbe ließ sich bei der Destillation leicht in zwei Hauptfractionen zerlegen, deren niedere (49 bis 70°) ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Propionaldehyd war, während die höher siedende (135 bis 140°) unschwer als Methyläthylacroleïn[1] erkannt wurde.

Der die Calciumsalze der flüchtigen Säuren enthaltende Destillationsrückstand wurde sammt dem überschüssigen kohlensauren Kalk auf dem Wasserbade eingeengt, filtriert und aus dem Filtrate durch Abdampfen ein undeutlich krystallisiertes Kalksalz erhalten, das nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure durch Abdestillieren mit Wasserdampf eine wässerige Lösung der freien Säuren lieferte. Dieselbe, durch Kochen mit Silberoxyd in Silbersalze übergeführt, schied drei Fractionen ab, die vacuumtrocken zur Analyse gelangten.

I. Fraction (am schwersten lösliches Salz): 0·3833 *g* gaben beim Abglühen 0·2236 *g* Silber.
II. Fraction: 0·3293 *g* gaben 0·1959 *g* Silber.
III. Fraction (am leichtesten lösliches Salz): 0·1417 *g* gaben 0·0854 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$
	I.	II.	III.	
Ag.....	58·34	59·49	60·27	59·66

Diese Zahlen zeigen, dass die flüchtige Säure im wesentlichen Propionsäure ist, während Isobuttersäure und Essigsäure in viel geringerer Menge entstanden sind. Es muss

[1] Das Methyläthylacroleïn dürfte seine Entstehung der Condensation des bei der Aufspaltung einer geringen Aldolmenge frei gewordenen Propionaldehydes verdanken.

Digitized by Google

übrigens betont werden, dass diese Untersuchung der flüchtigen Säuren keineswegs als brauchbares Argument in der Constitutionsfrage des Aldols herangezogen werden darf, da ja die Oxydation von einer gleichzeitigen partiellen Aufspaltung in die componierenden Aldehyde begleitet ist, und somit die nachgewiesenen flüchtigen Säuren jedenfalls zum Theile ihre Entstehung der weitergehenden Oxydation dieser Aldehyde verdanken dürften.

B. Nun gieng ich an die Untersuchung des bei der ersten Wasserdampfdestillation gebliebenen Rückstandes, der die fixe Säure enthalten musste. Der sauer reagierende Kolbeninhalt wurde mit Kalilauge neutralisiert, auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeengt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit Äther ausgezogen. Der ätherische Extract hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers eine dicke, stark gelb gefärbte Masse, die jedoch, wie aus dem Geruche zu schließen war, auch noch mit flüchtigen Fettsäuren verunreinigt war. Da dieselben sich durch Stehen im Vacuum über Ätzkali nicht leicht entfernen ließen, wurde der zähe Syrup in Wasser gelöst und neuerlich der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, bis auch die letzten Spuren der sauren Reaction des übergehenden Wassers vollständig geschwunden waren. Der Destillationsrückstand wurde dann wieder ausgeäthert. Das vom Äther befreite Product war jetzt zwar von Fettsäuren frei, aber noch mit färbenden Verunreinigungen gemengt, deren Entfernung durch Darstellung eines reinen Kalksalzes versucht wurde.

Zu diesem Ende wurde die Säure in concentrierter wässeriger Lösung durch Kochen mit überschüssigem kohlensauren Kalk neutralisiert, die filtrierte Lösung nach Entfärbung mit Thierkohle auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt und das zwischen Fließpapier trocken gepresste Salz der Analyse unterzogen.

Der Versuch, das Krystallwasser zu bestimmen, ergab:

I. 0·4383 *g* verloren beim scharfen Trocknen im Toluolbade 0·0621 *g* Wasser.

II. 0·3762 *g* des so getrockneten Salzes lieferten, bis zum constanten Gewichte geglüht, 0·0632 *g* CaO.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{13}O_3)_2Ca+3H_2O$
H_2O	14·17	14·06
Ca	10·29	10·41

Und für das wasserfreie Salz gerechnet:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{13}O_3)_2Ca$
Ca	11·99	12·12

Durch Zerlegen dieses reinen Kalksalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Filtration vom ausgeschiedenen Calciumsulfat wurde eine wässerige Lösung der freien Säure gewonnen, die mit Äther ausgezogen wurde. Nach dem Abdunsten desselben blieb sie in Form eines farblosen Syrups zurück und erstarrte nach längerem Verweilen im Vacuum zu einem compacten, weißen, aus feinen, verästelten Nadeln bestehenden Krystallkuchen vom Schmelzpunkte 97°.

Die Verbrennungsanalyse ergab:

0·2342 *g* Substanz lieferten 0·2030 *g* Wasser und 0·4977 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}O_3$
C	57·95	57·53
H	9·63	9·59

Diese Oxysäure ist in der folgenden Weise entstanden:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CHOH.CH\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix} + O =$$

$$= \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CHOH.CH\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\COOH.\end{matrix}$$

Eine β-Oxyisoheptylsäure dieser Constitution ist von Pospiechow[1] durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge

[1] Journal der russischen phys.-chem. Gesellschaft, 29, 420 (referiert im Chem. Centralblatt, 1897, II, 571 und im Ergänzungsbande I zu Beilsteins Handbuch, S. 230).

Digitized by Google

von Isobutyraldehyd und α-Monobrompropionsäureester[1] erhalten worden. In Übereinstimmung mit meinen Beobachtungen beschreibt er seine Säure als syrupartige, in Wasser wie auch in Äther lösliche Flüssigkeit, ihr Kalksalz als warzenförmig krystallisiert und $3H_2O$ enthaltend. Hingegen erwähnt er nichts von Versuchen, die Säure zur Krystallisation zu bringen, so dass er vermuthlich diesen Umstand übersehen haben dürfte.

Reduction.

20 *g* Aldol wurden in ungefähr einem Liter Wasser suspendiert und jene Menge Alkohol hinzugefügt, die eben zur Entstehung einer klaren Lösung erforderlich war. Dann wurde die dreifache Menge des auf 2H berechneten Aluminiumamalgams, das ich mir nach Liebens Vorschrift durch Schütteln von Aluminiumblechstreifen mit starker Lauge bei Gegenwart von Quecksilber und Abspülen mit Wasser bereitet hatte, eingetragen. Sofort trat lebhafte Wasserstoffentwickelung, begleitet von einiger Temperaturerhöhung, ein, und nach 24 Stunden war stets das ganze Amalgam aufgebraucht. Die ausgeschiedene Thonerde wurde an der Pumpe filtriert, mit Alkohol neuerlich verrieben und einige Zeit stehen gelassen, schließlich wieder abgesaugt. Die Filtration gieng stets leicht und schnell vonstatten und lieferte ein klares Filtrat, das durch Abdestillieren im Vacuum vom Alkohol und zum größten Theile auch vom Wasser befreit wurde. Dabei konnte immer — namentlich aber gegen Schluss der Destillation — das Mitgehen von Öltröpfchen ins Destillat bemerkt werden. Es hat sich indess bei der Untersuchung dieser Destillate gezeigt, dass hauptsächlich das unveränderte Aldol auch im Vacuum so leicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist, das entstandene Glycol hingegen nur in sehr geringer Menge dabei mitgeht. Der von der Hauptmenge des Wassers befreite Rückstand wurde längere Zeit im Vacuum unter Durchsaugen von Luft auf 100° erhitzt, wobei die letzten Reste des anhaftenden Wassers und auch die geringe Menge des

[1] S. Reformatzky hat im Journal für prakt. Chemie, 54, 469 eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Synthesen und ebenda, 54, 477 eine Übersicht über das Verhalten der so dargestellten β-Oxysäuren gegeben.

Digitized by Google

unveränderten Aldols entfernt wurde. Zuletzt destillierte unter einem Drucke von 17 *mm* constant von 117 bis 118° eine wasserhelle, außerordentlich dicke Flüssigkeit, die bei 740 *mm* von 215 bis 216° (uncorr.) übergeht. Schon die Elementaranalyse dieser Substanz ließ keinen Zweifel, dass das Glycol $C_7H_{16}O_2$ vorliegt. Aber erst nach mehrtägigem Stehen in kühlen Räumen beginnt aus der dicken Mutterlauge die Abscheidung des völlig reinen Körpers in Form von stern- und nadelförmigen Krystallaggregaten, bis schließlich die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Ligroin, worin sie schwer löslich sind, gewaschen und, nachdem sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet waren, der Analyse unterzogen.

0·1661 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1790 *g* Wasser und 0·3856 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{16}O_2$
C	63·31	63·63
H	11·97	12·12

Eine Bestätigung des Ergebnisses der Elementaranalyse bot die Moleculargewichtsbestimmung.

0·0156 *g* Substanz bewirken, nach der Methode von Bleier-Kohn im Xyloldampf vergast, eine Druckerhöhung von 113 *mm* Paraffinöl (Constante für Xylol = 978). Daraus berechnetes Moleculargewicht:

		Berechnet für $C_7H_{16}O_2$
m	135	132

Die Reduction des Aldols hat somit zum β-Glycol

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CHOH.CH\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2OH \end{matrix}$$

geführt. Dieser Körper bildet ein lockeres Haufwerk einer reinweißen und vollkommen geruchlosen Krystallmasse, die an feuchter Luft zerfließlich ist. Nach scharfem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure schmilzt sie zwischen 58 und 59°

Digitized by Google

zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 60° sich bereits vollkommen aufgehellt hat. Die wieder erstarrte Substanz zeigt beim neuerlichen Schmelzen genau das gleiche Verhalten. Sie ist ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Äther und Alkohol, hingegen schwer löslich in Ligroin.

Als ich das Glycol mit der zwanzigfachen Menge einer 25procentigen Schwefelsäure zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht hatte, war auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein lichtgelbes, intensiv campherartig riechendes Öl ausgeschieden, das mit Wasserdampf destilliert werden konnte. Bei der Fractionierung des vom Wasser getrennten und mit Chlorcalcium getrockneten Productes konnte ich eben noch mit Sicherheit feststellen, dass die nieder siedenden Antheile starken Camphergeruch zeigten, während die höher siedenden Fractionen nur schwachen Geruch aufwiesen. Da mir aber keine genügenden Mengen von Glycol zur Verfügung standen, um mir zur Analyse und zur weiteren Untersuchung hinreichende Quantitäten dieser Körper darzustellen, die jedenfalls die dem Glycol entsprechenden Oxyde repräsentieren, habe ich es vorderhand unterlassen, die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure weiter zu verfolgen.

Die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen in dem Glycol konnte durch Acetylierung nachgewiesen werden. Zu diesem Zwecke wurde es mit seinem mehrfachen Gewichte frisch destillierten Essigsäureanhydrids zwölf Stunden im Kanonenofen auf 160° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde durch Abdestillieren im Vacuum von der Hauptmenge des Anhydrids befreit, der Rückstand mit verdünnter Sodalösung, hierauf mit Wasser gewaschen und schließlich mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und nach Entfernung des Äthers im Vacuum destilliert. Unter einem Drucke von 18 *mm* gieng von 116 bis 117° eine wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm esterartigem Geruche über, die bei 748 *mm* unzersetzt von 226 bis 227° (uncorr.) siedete. Die Analyse ergab:

0·2400 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1950 *g* Wasser und 0·5341 *g* Kohlensäure.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$
C	60·69	61·11
H	9·03	9·25

Durch diesen Versuch erscheint der Körper als zweiwertiger Alkohol charakterisiert.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Propionaldehyd.

In Ergänzung meiner Untersuchung über die Aldolcondensation des Isobutyraldehyds mit Propionaldehyd schien es mir nicht unwichtig, die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das Gemenge dieser Aldehyde zu studieren, wobei Bildung eines Glycols[1] erwartet werden konnte:

$$2C_4H_8O + C_3H_6O + KOH = C_7H_{16}O_2 + C_4H_7O_2K.$$

Bei meinen Versuchen hielt ich mich zunächst genau an die Angaben Fosseks,[2] indem ich nämlich auf zwei Molecüle Isobutyraldehyd ein Molecül Propionaldehyd und ein Molecül Kali in Anwendung brachte. Mit Rücksicht auf die Unbeständigkeit des Propionaldehyds Alkalien gegenüber habe ich mich einer nur siebenprocentigen alkoholischen Kalilösung bedient.

In die frisch bereitete alkoholische Kalilösung wurde das Gemenge der beiden Aldehyde langsam und unter häufigem Umschütteln einfließen gelassen. Die Flüssigkeit hatte sich dabei erwärmt und eine weingelbe Farbe angenommen. Nachdem alles eingetragen war, wurde bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches stehen gelassen und dann das freie Kali mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Nach dem Abdestillieren des Alkohols aus dem Wasserbade wurde Wasser bis zur Lösung des Kaliumsulfates zugesetzt und das ausgeschiedene

[1] Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883, 664; ebenda, 1884, 119. Fossek und Svoboda, Monatshefte für Chemie, 1890, 383; Lieben, Monatshefte für Chemie, 1896, 68; Just, ebenda, 1896.

[2] Monatshefte für Chemie, 1883, 663 und Fossek und Svoboda, ebenda, 1890, 383.

Digitized by Google

Öl mit Äther ausgeschüttelt. Der nach Entfernung des Äthers verbleibende Rückstand lieferte, der Destillation im Vacuum unterzogen, nach einem leicht beweglichen, noch unter 100° übergegangenen Vorlaufe bei 16 *mm* eine zähflüssige, gelb gefärbte Hauptfraction von etwa 120 bis 140°.

Der Vorlauf destillierte unter Atmosphärendruck unzersetzt von 140 bis 150° und war identisch mit dem aus dem Aldol durch Wasserabspaltung erhaltenen ungesättigten Aldehyd, auf dessen genauere Beschreibung ich im folgenden noch zurückkommen werde.

Hingegen konnte das andere Product auch nach oftmaligem Fractionieren nicht auf ein schärferes Siedepunktintervall eingeengt werden.

Da ich auf zwei Molecüle Isobutyraldehyd ein Molecül Propionaldehyd genommen hatte, und ein Molecül Isobutyraldehyd mit einem Molecüle Propionaldehyd unter Bildung des ungesättigten Condensationsproductes zusammengetreten war, so musste vermuthlich der überschüssige Isobutyraldehyd nach der Fossek'schen Reaction zu Octoglycol condensiert worden sein, das sich in der erwähnten Hauptfraction finden sollte. Doch ist es mir nicht gelungen, einen einwandfreien Nachweis für die Identität mit dem Fossek'schen Glycol zu erbringen, da das Product zweifellos viel zu sehr mit complexen Condensationsproducten verunreinigt war. Es war nicht beim Einsäen von Octoglycolkrystallen zum Erstarren zu bringen; auch destillierte es unter Atmosphärendruck nicht vollständig unzersetzt, sondern erst, nachdem theilweise Zersetzung erfolgt war, gieng die Hauptmenge oberhalb 220° über, so dass auch nach diesem Siedepunkte[1] die Anwesenheit des Fossek'schen Glycols wahrscheinlich erscheinen konnte.

Da ebenso eine ganze Reihe ähnlicher Versuche zur Darstellung eines Glycols negativen Erfolg hatte, ich aber auf diesem Wege, wenn auch in schlechter Ausbeute, das Condensationsproduct $C_7H_{12}O$ erhalten hatte, so habe ich zunächst darauf hingearbeitet, durch entsprechende Variierung der Versuchsbedingungen die Ausbeuten an diesem ungesättigten Aldehyd zu steigern.

[1] Der Siedepunkt des Fossek'schen Glycols liegt bei 222 bis 223°.

Digitized by Google

Zu diesem Zwecke wurde zunächst ein äquimoleculares Gemenge der beiden Aldehyde für die Condensation verwendet und die Menge des Kalis vermindert. Ich habe ferner die erste Abtrennung des ungesättigten Aldehyds durch Destillation mit Wasserdampf vorgenommen.

Die Condensation gestaltete sich demgemäß wie folgt: Ein äquimoleculares Gemenge der beiden Aldehyde wurde in eine siebenprocentige alkoholische Kalilösung (1 Molecül Isobutyraldehyd entsprachen ungefähr $^1/_3$ Molecüle KOH) einfließen gelassen. Dabei wurde das Eintragen des Aldehydgemenges in der Weise geregelt, dass die Temperatur nicht über 25° steigen konnte. So wurde einerseits die Bildung hochsiedender, durch Verharzung der Aldehyde entstehender Condensationsproducte eingeschränkt, anderseits eine Temperatursteigerung bis zum Sieden der Aldehyde vermieden. Dann wurde eine Stunde stehen gelassen und nach der genauen Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure der Alkohol aus dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser bis zur Lösung des Kaliumsulfates versetzt und der Destillation mit Wasserdampf solange unterworfen, als noch merkliche Mengen von Öl übergiengen. Eine nicht allzu geringe Menge des flüchtigen Öles war auch in dem abdestillierten Alkohol enthalten und konnte durch Ausfällen mit Wasser gewonnen werden. Das abgehobene Öl wurde nach dem Trocknen rectificiert.

Nach diesem Verfahren konnte eine ungefähr 20procentige Ausbeute an dem ungesättigten Aldehyd erzielt werden. Eine Steigerung dieser Ausbeute konnte nicht bewirkt werden, als ich eine nur fünfprocentige alkoholische Kalilösung verwendete, die Versuchstemperatur bedeutend herabsetzte und die Menge des Kalis noch reducierte. Es erwies sich ferner auch als unzweckmäßig, in das Aldehydgemenge die alkoholische Kalilösung einfließen zu lassen; denn bei Zusatz der ersten Antheile des Condensationsmittels ist die Reaction selbst bei ausgiebiger Kühlung eine sehr heftige und steigert sich leicht bis zum Sieden der Aldehyde.

Die Menge der nach der Wasserdampfdestillation zurückgebliebenen Producte war immer noch eine sehr erhebliche, und ich habe mich vergeblich bemüht, einen sicheren Einblick

Digitized by Google

in die Natur dieser Körper zu bekommen. Sie wurden mit Äther der Lösung entzogen und nach Verjagung desselben im Vacuum destilliert. Ich erhielt ein unter partieller Zersetzung innerhalb weiter Siedegrenzen übergegangenes Destillat. Da auch hier mehrfache Fractionierung nicht die Abscheidung einheitlicher Körper ermöglichte, versuchte ich, durch Auskochen mit Wasser ein eventuell entstandenes Glycol abzutrennen. Es wurde demnach das zähflüssige gelbe Öl in viel Wasser suspendiert und acht Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die erkaltete trübe Flüssigkeit wurde mit Ligroin ausgeschüttelt und so von dem Wasserunlöslichen befreit. Von der wässerigen Lösung wurde das Wasser im Vacuum abdestilliert. Es hinterblieb hiebei allerdings eine sehr geringe Menge eines schwach gelb gefärbten Rückstandes, der bei der Destillation unter Atmosphärendruck nicht ganz unzersetzt von etwa 220 bis 235° übergieng. Das gefärbte und stark riechende Destillat konnte nicht in fester Form erhalten werden, wiewohl man aus dem Siedepunkte auf die Anwesenheit des Glycols des Isobutyraldehyds schließen konnte und auch die Bildung der Isobuttersäure bei der Condensation dafür sprach.

Zur Untersuchung der bei der Condensation entstandenen Säure wurde die neutrale, von den mit Wasserdampf flüchtigen und auch von den fixen Producten befreite Lösung nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure abdestilliert. Dabei gieng ein stark saures Destillat über, in dem ein Tropfen eines campherartig riechenden Öles schwamm. Die Flüssigkeit wurde mit Sodalösung neutralisiert und wieder abdestilliert. Doch entzog sich das übergegangene Öl infolge seiner geringen Menge jeder weiteren Untersuchung. Aus der eingeengten Lösung des Natriumsalzes wurde die Säure mit verdünnter Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt und abdestilliert, endlich durch Kochen mit Silberoxyd in das Silbersalz übergeführt. Dasselbe wurde in vier Fractionen auskrystallisieren gelassen, deren erste und letzte analysiert wurde.

I. 0·1533 *g* vacuumtrockenes Silbersalz ließen 0·0849 *g* Silber.

IV. 0·1761 *g* vacuumtrockenes Silbersalz ließen 0·0974 *g* Silber.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
	I.	IV.	
Ag.....	55·38	55·30	55·384

Die entstandene Säure ist also reine Isobuttersäure.

Darstellung und Eigenschaften des Aldehyds $C_7H_{12}O$.

Die Condensationsversuche mit alkoholischem Kali hatten unter verschiedenen Versuchsbedingungen mich nicht zum gewünschten Ziele der Isolierung eines Glycols geführt und, wiewohl in dieser Weise das ungesättigte Condensationsproduct $C_7H_{12}O$ zu erhalten war, so erschien es doch in Anbetracht der geringen Ausbeuten erforderlich, ein besseres Verfahren zur Darstellung dieses Körpers ausfindig zu machen.

Ich versuchte demnach die Anwendung einer verdünnten Natronlauge, die sich als glatt wirkendes Condensationsmittel[1] bereits in vielen Fällen bewährt hatte.

Mit Übergehung der einzelnen, in kleinerem Maßstabe ausgeführten Vorversuche erwähne ich hier nur jenen Weg, dessen Einhaltung sich zur Erzielung guter Ausbeuten am günstigsten erwies:

Ein äquimoleculares Gemenge von acetonfreiem Isobutyraldehyd und reinem Propionaldehyd wurde zu dem zehnfachen Volum einer frisch bereiteten dreiprocentigen Natronlauge hinzugefügt. Beim Eintragen des Aldehydgemenges in die alkalische Lösung tritt gelinde Erwärmung und emulsionsartige Trübung ein, die sehr bald wieder verschwindet. Das Gemisch wurde unter häufigem Umschütteln zwei Stunden stehen gelassen und nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation im Wasserdampfstrome solange unterzogen, als noch Öl übergieng. Es wurde vom Wasser durch Abheben getrennt und zur Entfernung der anhaftenden Säure, in die es schon durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes überzugehen

[1] Hoppe, Monatshefte für Chemie, IX, 637; G. Schmidt, Berl. Ber., 13, 2342 und 14, 574; Peine, Berl. Ber., 17, 2117; v. Miller und Kinkelin, Berl. Ber., 19, 526; Franke und L. Kohn, Monatshefte für Chemie, Octoberheft 1899.

Digitized by Google

beginnt, mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung gewaschen. Alsdann über entwässertem Natriumsulfat[1] getrocknet, wurde es in einer Kohlensäureatmosphäre der Fractionierung unterzogen. Nachdem unveränderte Aldehyde übergegangen waren, destillierte die Hauptfraction von 140 bis 150° und gieng nach einer Reihe von Destillationen der Hauptmenge nach von 146 bis 148° über. Aus 72 *g* des Aldehydgemenges konnte ich nach diesem Verfahren 20 *g* des ungesättigten Aldehyds $C_7H_{12}O$ erhalten.

Es resultiert auch immer eine geringe Menge oberhalb 150° siedender Producte, aus denen aber kein einheitlicher Körper mehr abgeschieden werden konnte. Die Elementaranalyse dieses ungesättigten Aldehyds bereitete mir Schwierigkeiten; ich erhielt, auch bei noch so vorsichtig geleiteter Verbrennung, in den Kohlenstoffzahlen einen Ausfall von fast 2%, so dass diese Analysenresultate allein mich noch keineswegs zur Aufstellung der empirischen Formel $C_7H_{12}O$ berechtigten.

I. 0·2758 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2783 *g* Wasser und 0·7420 *g* Kohlensäure.

II. 0·1927 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1873 *g* Wasser und 0·5179 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{12}O$
	I.	II.	
C	73·37	73·29	75·00
H	11·21	10·80	10·72

Wiewohl also die von der Theorie geforderten Werte bedeutend von meinen Analysenzahlen differieren, so hat doch die Analyse reiner Derivate dieses Körpers keinen Zweifel obwalten lassen, dass wirklich das Condensationsproduct $C_7H_{12}O$ vorliegt.

Es erscheint mir wahrscheinlich, dass die ungemein leichte Oxydierbarkeit dieser Substanz einerseits, anderseits die gleichzeitig sich ergebende Schwierigkeit, die letzten Antheile von

[1] Chlorcalcium eignet sich nicht als Trockenmittel, da es sich mit der Substanz verbindet.

Digitized by Google

Feuchtigkeit mit einem geigneten Trockenmittel zu entfernen, die Ungenauigkeit der Analysen bedingen.

Für die Formel $C_7H_{12}O$ beweisender war die bereits (S. 973) erwähnte Moleculargewichtsbestimmung.

Dieses Condensationsproduct ist, frisch destilliert, in der Regel ein mehr oder minder stark gelb gefärbtes Öl, das beim Stehen in gut verschlossenen Gefäßen farblos wird. Es ist von durchdringendem, stechenden Geruch. Mit dem Tollens'schen Reagenz gibt es einen deutlichen Silberspiegel. Mit Phenylhydrazin verbindet es sich unter beträchtlicher Erwärmung zu einem rothbraunen Öl. Hingegen gibt es nur langsam und sehr träge beim Schütteln mit Sulfitlauge eine krystallinische Bisulfitverbindung. Es lieferte nicht die Lieben'sche Jodoformreaction, eine Thatsache, die auf die Abwesenheit der $CH_3.CO$-Gruppe einen sicheren Schluss gestattete. Für den Aldehydcharakter der Substanz spricht ihr Verhalten bei der Einwirkung von Brenztraubensäure und β-Naphtylamin nach den Angaben Döbners.[1] Hiebei resultiert eine krystallinische Säure, die nach dem Auswaschen mit Äther in Ammoniak gelöst und aus der filtrierten ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure abgeschieden wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte der bei 97° getrocknete Körper einen um 215° (uncorr.) liegenden Zersetzungspunkt.

Der ungesättigte Charakter der Verbindung $C_7H_{12}O$ erhellt aus dem Verhalten gegenüber Brom, das unter Zischen und Erwärmung aufgenommen wird. Bevor aber noch die zur Sättigung erforderliche Brommenge verbraucht ist, tritt Missfärbung unter gleichzeitiger Bromwasserstoffabspaltung ein. In einwandfreier Weise wurde durch den folgenden Versuch bewiesen, dass hier eine Addition und keine Substitution erfolgt:

Zu der in Chloroform gelösten Substanz wurde bedeutend weniger als die berechnete Brommenge tropfenweise zugesetzt. Dann wurde mit Wasser kräftig durchgeschüttelt, das sogleich abgehoben und zur Prüfung auf Bromwasserstoff mit Silbernitratlösung versetzt wurde. Es entstand hiebei nicht einmal eine Spur einer Trübung.

[1] Berl. Ber., 27, 352 und 2020.

Digitized by Google

Es wurde auch versucht, quantitativ die addierte Brommenge zu bestimmen. Allein auch als zu der auf —12° abgekühlten Chloroformlösung der Substanz Brom hinzugegeben wurde, konnte Abspaltung von Bromwasserstoff bei Zusatz der letzten Bromtropfen beobachtet werden. Daher war auch der gefundene Wert ein niederer als der berechnete.

0·4250 *g* nahmen, in Chloroform gelöst und bei —12° mit Brom bis zur eintretenden Färbung versetzt, 0·5338 *g* Brom auf, während sich für $C_7H_{12}Br_2O$ 0·6071 *g* Brom berechnen würden.

Als erstes gut charakterisiertes Derivat des Aldehydes $C_7H_{12}O$ wurde sein Oxim dargestellt.

Oximierung.

Die in Alkohol gelöste Substanz wurde mit concentrierten wässerigen Lösungen der berechneten Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und wasserfreier Soda zusammengebracht. Nachdem das Gemisch 12 Stunden stehen gelassen worden war, wurde der Alkohol aus dem Wasserbade abdestilliert. Das im Rückstande ausgeschiedene Öl wurde mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers im Vacuum destilliert, gieng die gesammte Flüssigkeitsmenge unter einem Drucke von 17 *mm* constant bei 100° als ein farbloses Öl von glycerinartiger Consistenz und Oximgeruch über.

Die Analyse lieferte das folgende Resultat:

I. 0·2005 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·1866 *g* Wasser und 0·4850 *g* Kohlensäure.

II. 0·2128 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 21·25 cm^3 feuchten Stickstoff bei 750 *mm* und 14·5° C

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{13}NO$
	I.	II.	
C	65·97	—	66·14
H	10·34	—	10·23
N	—	11·56	11·02

Die erhaltenen Analysenzahlen beweisen, dass dem Oxim die Formel $C_7H_{13}NO$ und somit dem Condensationsproducte die Formel $C_7H_{12}O$ zukommen muss.

Digitized by Google

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Oxim.

Das Oxim wurde mit der vierfachen Menge frisch destillierten Essigsäureanhydrids zusammengebracht, in dem es sich unter bedeutender Erwärmung löste. Das erkaltete Gemenge wurde am Rückflusskühler bis zur eintretenden Verfärbung erhitzt, was noch vor erreichter Siedetemperatur erfolgt war. Dann wurde in das mehrfache Volum Wasser gegossen, mit Sodalösung neutralisiert, das ausgeschiedene Öl ausgeäthert und nach dem Verjagen des Äthers im Vacuum destilliert. Ohne einen nennenswerten Vorlauf gieng unter einem Drucke von 17 *mm* bei 122° eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm esterartigem Geruche über. Die Elementaranalyse lehrte, dass der Körper das Acetylderivat des Oxims ist.

0·2316 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1909 *g* Wasser und 0·5417 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}NOCH_3CO$
C	63·78	63·90
H	9·15	8·87

Diese Beobachtung konnte die Vermuthung veranlassen, dass das Oxim $C_7H_{13}NO$ ein Ketoxim wäre. Bei der Untersuchung der Einwirkung des Essigsäureanhydrids unter anderen Versuchsbedingungen hat sich aber gezeigt, dass ein Aldoxim vorliegt und die Bildung des Acetates primär der des Nitrils vorangeht.

8 *g* des Oxims wurden mit dem vierfachen Gewichte Essigsäureanhydrid gemengt und die erkaltete Flüssigkeit 4 Stunden im Einschmelzrohre auf 130 bis 140° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde nach der Neutralisation mit Sodalösung mit Äther ausgeschüttelt. Der von Äther befreite Rückstand lieferte nach mehrfachem Fractionieren folgende zwei Fractionen bei 17 *mm*:

I..... 59 bis 64°,
II.....121 bis 122°.

Digitized by Google

Das höher siedende Product war identisch mit dem eben beschriebenen Acetylderivat $C_7H_{12}NO.CH_3.CO$.

Die Analysen der nieder siedenden Fraction, deren Menge eine viel geringere war als die der höher siedenden, ergaben:

I. 0·2060 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1872 *g* Wasser und 0·5760 *g* Kohlensäure.

II. 0·2062 *g* Substanz lieferten 0·1842 *g* Wasser und 0·5739 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C	76·26	75·90
H	10·10	9·92

Und im Mittel berechnet sich aus diesen Zahlen:

	Berechnet für $C_7H_{11}N$	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_7H_{12}NOCH_3CO$
C	77·06	76·08	63·90
H	10·09	10·01	8·87

Schon diese Analysenresultate sprachen mit einiger Wahrscheinlichkeit dafür, dass die analysierte Fraction das Nitril $C_7H_{11}N$ ist, dessen Abtrennung von dem gleichzeitig in prävalierender Menge entstandenen acetylierten Oxim allerdings keine ganz vollständige war.

Doch habe ich festgestellt, dass dieses Acetylproduct, wenn man es acht Stunden lang mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 180° erhitzt, sich glatt in das Nitril überführen lässt.

Auf Grund dieser Beobachtung konnte ich jetzt die Darstellung des Cyanids direct aus dem Oxim in der folgenden Weise vornehmen:

Ein erkaltetes Gemenge von einem Gewichtstheile des Oxims mit der vierfachen Menge frisch destillierten Essigsäureanhydrids wurde im Einschmelzrohre im Kanonenofen acht Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Der stark braun gefärbte Röhreninhalt wurde nach der Neutralisation mit Sodalösung

Digitized by Google

der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei gieng das Nitril als fast farbloses Öl mit den ersten Antheilen über, während die harzigen und färbenden Verunreinigungen im Rückstande verblieben. Das vom wässerigen Destillate getrennte Öl wurde, nachdem es mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet war, rectificiert. Es destillierte unzersetzt von 162 bis 164° bei Atmosphärendruck über. Aus 30 *g* verarbeitetem Oxim erhielt ich über 20 *g* des analysenreinen Körpers.

Das Analysenresultat war jetzt:

0·2243 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1981 *g* Wasser und 0·6344 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{11}N$
C	77·13	77·06
H	9·81	10·09

Das Cyanid ist ein wasserhelles, sehr leicht bewegliches Öl von betäubendem, an Blausäure und gleichzeitig an Chloroform erinnerndem Geruche. Bei 18 *mm* destilliert es von 62 bis 64°.

Es war nunmehr erforderlich, die Constitution dieses Isoheptennitrils in unzweideutiger Weise festzustellen. Es ließ sich erwarten, dass die Verseifung zur entsprechenden ungesättigten Säure entscheidende Aufschlüsse in dieser Richtung bieten dürfte.

Was den Aldehyd $C_7H_{12}O$ betrifft, so konnten für denselben die folgenden beiden, dem Gesetze von Lieben und Zeisel entsprechenden Constitutionsmöglichkeiten in Betracht kommen:

I. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH:C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CHO.\end{matrix}$

II. $\begin{matrix}CH_3\\CG_3\end{matrix}\!\!>\!C.CHO$
$\quad\quad\quad

Nach der ersten Auffassung wäre er ein directes Homologes des Acroleïns und somit ein $\Delta\alpha\beta$-ungesättigter Aldehyd, während die zweite, allerdings a priori unwahrscheinlicher erscheinende Structurform einen $\Delta\beta\gamma$-ungesättigten Aldehyd vorstellen würde. Unterscheidende Kriterien für diese beiden Möglichkeiten mussten sich aus dem Verhalten der zugehörigen Isoheptensäure ergeben. Da bekanntlich Fittig[1] in Gemeinschaft mit seinen Schülern die in der Reihe der ungesättigten Fettsäuren allgemein giltige Gesetzmäßigkeit festgestellt hat, dass $\Delta\beta\gamma$-ungesättigte Säuren bei kurzer Einwirkung einer mäßig concentrierten Schwefelsäure glatt in die isomeren γ-Lactone überführbar sind, hingegen $\Delta\alpha\beta$-ungesättigte Säuren dabei unangegriffen bleiben, so war damit ein Mittel gefunden, eine sichere Entscheidung zwischen jenen beiden, für den Aldehyd $C_7H_{12}O$ in Combination zu ziehenden Structurmöglichkeiten zu treffen. Es war aber selbstverständlich zuerst nothwendig, die ungesättigte Säure $C_7H_{12}O_2$ darzustellen, um dann ihr Verhalten bei der Einwirkung der Schwefelsäure prüfen zu können. In Anbetracht dieses Umstandes hielt ich es für gerathen, das Nitril $C_7H_{11}N$ direct mit einer ziemlich concentrierten Schwefelsäure zu verseifen.

Dabei war daher entweder die Bildung einer zur Lactonisierung ungeeigneten Isoheptensäure der Constitution

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH.CH:C < \!\!\begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix} \qquad \text{(I.)}$$

oder die Entstehung eines γ-Lactons der Structur

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> \begin{matrix} C\,.\,CO \\ | \\ CH_2.CH.CH_3 \end{matrix} \!\!> O \qquad \text{(II)}$$

zu erwarten. Diese beiden Körper sind bekannt. Die Säure (I) ist von Kietreiber[2] durch Einwirkung von propionsaurem

[1] Annalen, 255, S. 11.

[2] Monatshefte für Chemie, XIX, 727 u. f. (Schon vor Kietreiber hat Pospiechow dieselbe ungesättigte Säure aus seiner Oxysäure durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Journal der russischen chem.-phys. Gesellschaft, 29, 424.)

Digitized by Google

Natrium und Propionsäureanhydrid auf Isobutyraldehyd nach der Perkin'schen Reaction erhalten worden. Das Lacton (II) ist von Anschütz und Gillet[1] durch Anhydrisierung der bei der Reduction der αα-Dimethyllävulinsäure (Mesitonsäure) entstehenden γ-Oxysäure dargestellt worden, und wird von den genannten Autoren als ein krystallinischer, bei 52° schmelzender Körper beschrieben.

Verseifung des Cyanids mit Schwefelsäure.[2]

8 *g* des Cyanids wurden mit einem Gemenge von 8 *g* concentrierter Schwefelsäure und 3 *g* Wasser zusammengebracht. Dann wurde in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen im Ölbade während drei Stunden auf 160 bis 180° erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit war der starke Geruch des Nitrils geschwunden, die auf der Schwefelsäure schwimmende Ölschichte hatte sich gebräunt und ein wenig an Volum zugenommen. Das Reactionsgemisch wurde in ungefähr 1 *l* Wasser gegossen und die Flüssigkeit im Wasserdampfstrome destilliert, so lange noch Öltröpfchen übergiengen. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und der nach Entfernung des Äthers resultierende Rückstand im Vacuum destilliert. Unter einem Drucke von 20 *mm* gieng ohne einen Vorlauf die gesammte Flüssigkeitsmenge constant von 121 bis 122° über.

Die Elementaranalyse ergab:

0·2540 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2081 *g* Wasser und 0·6146 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$
C.....	65·99	65·62
H.....	9·10	9·37

Von dieser Säure wurde durch Kochen unter Rückfluss mit Wasser und kohlensaurem Kalk bis zum Verschwinden

[1] Annalen, 247, 107.

[2] Beckurts und Otto, Berl. Ber., 10, 262; Bayer und Herb, Annalen. 258, 9.

Digitized by Google

der sauren Reaction das Calciumsalz dargestellt. Aus der vom überschüssigen Calciumcarbonat filtrierten Lösung fiel beim Erkalten das Kalksalz in langen, seidenglänzenden, büschelförmig angeordneten Nadeln aus. Das vacuumtrockene Salz wurde der Analyse unterzogen.

I. 0·3067 *g* ließen beim Glühen 0·0573 *g* CaO.
II. 0·1848 *g* ließen beim Glühen 0·0353 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_7H_{11}O_2)_2Ca$
	I.	II.	
Ca.....	13·33	13·64	13·60

Durch genaue Neutralisation mit verdünntem Ammoniak und nachherige Fällung mit Silbernitratlösung erhielt ich das Silbersalz als voluminösen Niederschlag, der in einem großen Überschusse siedenden Wassers löslich war.

Die Elementaranalyse des sorgfältig ausgewaschenen und im Vacuum getrockneten Salzes lieferte die folgenden Zahlen:

0·2279 *g* des vacuumtrockenen Silbersalzes gaben bei der Verbrennung 0·0940 *g* Wasser, 0·3015 *g* Kohlensäure und 0·1056 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{11}O_2Ag$
C.....	36·08	35·74
H	4·58	4·68
Ag.....	46·34	45·95

Nicht nur der Siedepunkt, sondern auch die Eigenschaften der freien Säure und ihrer eben beschriebenen Salze können es kaum zweifelhaft erscheinen lassen, dass sie identisch mit der Säure Kietreibers[1] ist.

Sie ist ein farblöses Öl von typischem, schwach brenzlichem Geruche, das in Wasser sehr schwer löslich ist. Unter Atmosphärendruck (749 *mm*) destilliert sie unzersetzt, bei 212°

[1] A. a. O.

Digitized by Google

(uncorr.). Auch die träge Bromadditionsfähigkeit, auf die bereits Kietreiber hingewiesen hat, konnte ich beobachten.

Da nun für diese Säure schon auf Grund der Synthese Kietreibers sich die Constitution ergibt, und die von mir constatierte Beständigkeit gegenüber Schwefelsäure beweist, dass keinerlei Neigung zur Lactonbildung obwaltet, so folgt hieraus, dass das von mir dargestellte Nitril das bisher unbekannte $\Delta\alpha\beta$-Isoheptennitril der Constitution ist:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!CH.CH:C\!\!<\!\!\begin{matrix} CN \\ CH_3. \end{matrix}$$

Die Säure selbst ist von Kietreiber treffend als Isobutylidenmethylessigsäure bezeichnet worden, sie kann aber auch als α-Methyl-β-Isopropylacrylsäure angesprochen werden. Mithin ergibt sich die Constitution des ungesättigten Aldehyds als die eines Isobutylidenmethylacetaldehyds oder eines α-Methyl-β-Isopropylacroleïns:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!CH.CH:C\!\!<\!\!\begin{matrix} CHO \\ CH_3. \end{matrix}$$

Wiewohl bereits durch diese Verseifung des Nitrils $C_7H_{11}N$ die Constitutionsfrage beim ungesättigten Aldehyd in einwandfreier Weise erledigt erscheint, habe ich noch weitere Argumente für die von mir festgestellte Constitutionsformel zu führen gesucht.

Verseifung des Cyanids mit Kalilauge.

12 *g.* des Nitrils wurden im Silberkolben mit der vierfachen der berechneten Menge KOH in ungefähr 15procentiger Lösung am Rückflusskühler gekocht. Nach 20 Stunden war die Ammoniakentwicklung beendet und alles Öl verschwunden. Die stark alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich ein öliges Säuregemenge ausschied, und mit Äther mehreremale ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers wurde so lange im Wasserdampfstrome destilliert, bis die saure Reaction des übergehenden Wassers geschwunden war. Trotzdem war der Destillationsrückstand noch immer

Digitized by Google

sauer. Denn, wie Fittig[1] zeigte, entstehen nicht nur aus den $\alpha\beta$-, sondern auch aus den $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren beim Kochen mit Alkali mit Wasserdampf nicht flüchtige β-Oxysäuren durch Hydratisierung. Dieser saure Destillationsrückstand wurde durch Kochen mit kohlensaurem Kalk in das Kalksalz übergeführt.

0·2345 *g* des im Toluolbade scharf getrockneten Salzes ließen beim Glühen 0·0404 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{13}O_3)_2Ca$
Ca	12·28	12·12

Es wäre von besonderem Interesse gewesen, die Säure aus diesem Kalksalze frei zu machen, da sie sich mit der aus dem Aldol durch Oxydation erhaltenen β-Oxyisoheptylsäure hätte identificieren lassen müssen. Da ich aber infolge der außerordentlich geringen Menge der entstandenen Säure das gesammte Kalksalz zur Analyse aufgebraucht hatte, musste leider die experimentelle Prüfung der Identität beider Säuren unterbleiben.

Das die flüchtige Säure enthaltende, durch suspendierte Öltröpfchen emulsionsartig getrübte Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und das nach dem Verjagen des Äthers resultierende Product im Vacuum destilliert. Es gieng unter einem Drucke von 18 *mm* constant von 118 bis 119° über und war auch sonst vollständig identisch mit der bei der Verseifung des Nitrils mit Schwefelsäure erhaltenen Säure $C_7H_{12}O_2$.

Ich lasse die Analysen des Kalksalzes und des Silbersalzes folgen:

0·4031 *g* vacuumtrockenes Kalksalz ließen 0·0773 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{11}O_2)_2Ca$
Ca	13·69	13·60

[1] Annalen, 283, S. 47.

Digitized by Google

0·1323 *g* vacuumtrockenes Silbersalz lieferten 0·0612 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{11}O_2Ag$
Ag	46·26	45·95

Oxydation des Aldehyds $C_7H_{12}O$.

I. Oxydation durch atmosphärischen Sauerstoff.

Auf die Eigenschaft des Aldehydes $C_7H_{12}O$, schon beim Stehen an der Luft sich zu oxydieren, ist gelegentlich hingewiesen worden. Diese spontane Oxydation ist auch von einer Änderung des Geruches begleitet.

Das Product, das ich durch Stehen in offenen Gefäßen mehrere Wochen hindurch der Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt hatte, wurde mit Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt. Dabei trat erhebliche Volumverminderung bei gleichzeitiger Kohlensäureentwickelung ein. Die aufschwimmende, unverändert gebliebene Substanz wurde durch Abheben von der alkalischen Lösung getrennt, welch letztere durch Abdampfen auf dem Wasserbade concentriert wurde. Sodann wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die frei gemachten Säuren im Wasserdampfstrome destilliert. Das milchig trübe Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und der nach dem Abdestillieren des Äthers resultierende Rückstand im Vacuum destilliert. Zunächst gieng als Vorlauf eine sehr geringe Menge von niedersiedenden Fettsäuren über, die gelegentlich des mit Permanganatlösung ausgeführten oxydativen Abbaues des Aldehyds $C_7H_{12}O$ (III) genau untersucht wurden. Dann destillierte unter einem Drucke von 17 *mm* die ungesättigte Säure $C_7H_{12}O_2$ von 117 bis 118° constant über. Ich konnte sie mit dem auf anderem Wege erhaltenen Producte identificieren. Sie destillierte unter Atmosphärendruck bei 212° (uncorr.) und gab auch bei den Analysen Werte, die auf die Formel $C_7H_{12}O_2$ befriedigend stimmen.

0·1509 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1290 *g* Wasser und 0·3626 *g* Kohlensäure.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$
C	65·53	65·62
H	9·49	9·37

0·1656 *g* vacuumtrockenes Kalksalz gab beim Glühen 0·0312 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{11}O_2)_2Ca$
Ca.....	13·41	13·60

0·1591 *g* vacuumtrockenes Silbersalz ließen beim Abglühen 0·0737 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{11}O_2Ag$
Ag	46·32	45·95

Die Formel $C_7H_{12}O_2$ ist auch bestätigt durch eine Moleculargewichtsbestimmung.

0·0298 *g* Substanz bewirkten beim Vergasen im Xyloldampfe nach Bleier-Kohn eine Druckerhöhung von 220 *mm* Paraffinöl (Constante für Xylol = 978). Daraus berechnetes Moleculargewicht:

		Berechnet für $C_7H_{12}O_2$
m.....	132·5	128

Die Entstehung dieser Säure bei spontaner Oxydation ist als eines der wichtigsten Argumente für den Aldehydcharakter des Körpers $C_7H_{12}O$ zu betrachten.

II. Verhalten der ungesättigten Säure $C_7H_{12}O_2$ bei weitergehender, vorsichtiger Oxydation.

Lieben und Zeisel[1] haben bei der Oxydation ihres Methyläthylacroleïns außer der entsprechenden ungesättigten Säure,

[1] Monatshefte für Chemie, IV, 65.

Digitized by Google

der Methyläthylacrylsäure, eine fixe Säure erhalten, deren Constitution die genannten Forscher als die einer Dioxycapronsäure erkannten und deren Bildung sie durch weitergehende Oxydation der Methyläthylacrylsäure erklärten. Das für ungesättigte Säuren charakteristische Verhalten, bei vorsichtiger Oxydation krystallinische Dioxyfettsäuren zu liefern, ist später von Al. Saytzef[1] und Fittig[2] eingehend untersucht worden. Auch aus der dem Aldehyd $C_7H_{12}O$ zugehörigen α-Methyl-β-Isopropylacrylsäure wurde von Kietreiber[3] durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei niederer Temperatur ein krystallisiertes Dioxyderivat erhalten, dessen Constitution die einer α-Methyl-β-Isopropylglycerinsäure sein muss:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\! CH.CH(OH)C(OH)\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ COOH. \end{matrix}$$

Bei der Wiederholung dieser Oxydation konnte ich neben der fixen Dioxysäure vom Schmelzpunkt 111 bis 112° (Kietreiber a. a. O. 114 bis 115°) ein neutrales, mit Wasserdampf flüchtiges Öl beobachten, das intensiven Camphergeruch zeigte, die Jodoformreaction deutlich lieferte und beim Schütteln mit Sulfitlauge zu einem Brei einer krystallinischen Bisulfitverbindung erstarrte. Allein die geringe Menge machte weder eine Siedepunktsbestimmung, noch eine Analyse möglich.

III. Oxydativer Abbau des ungesättigten Aldehyds mit Permanganat.

Zur Bestätigung der auf Grund der früheren Beobachtungen dem ungesättigten Aldehyde beigelegten Constitutionsformel schien es auch von Wichtigkeit, die Producte einer durchgreifenden Oxydation zu untersuchen.

Dabei war eine Aufspaltung des Molecüls an der Stelle der Doppelbindung und daher die Entstehung von Isobuttersäure und Brenztraubensäure zu erwarten. Bei der Unbeständigkeit

---

[1] Journal für praktische Chemie [2], 31, 541 (1885); 33, 300 (1886).

[2] Berl. Ber., 21, 919 und 920.

[3] Monatshefte für Chemie, XIX, 733.

Digitized by Google

der Brenztraubensäure gegenüber Oxydationsmitteln ließ sich auch voraussehen, dass dieselbe durch eine weitergehende Oxydation zu Essigsäure aboxydiert werden dürfte.

37 *g* des ungesättigten Aldehyds wurden in ungefähr 1 *l* Wasser suspendiert und dann eine zweiprocentige Lösung der auf ein O berechneten Permanganatmenge einfließen gelassen. Nachdem die schwach saure Reaction der entfärbten Flüssigkeit durch Zusatz von sehr wenig Natriumbicarbonat abgestumpft worden war, unterwarf ich das Oxydationsgemisch sammt dem ausgeschiedenen Braunstein der Destillation im Wasserdampfstrome. Dabei gieng die unangegriffen gebliebene Substanz über. Die Destillation wurde solange fortgesetzt, als noch Öltröpfchen im Destillate zu bemerken waren. Nahezu die Hälfte der angewandten Substanzmenge erhielt ich in unverändertem Zustande zurück.

Der Destillationsrückstand wurde nach der Filtration vom Braunstein eingeengt und alsdann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nun wurde zur Trennung der eventuell entstandenen fixen Säuren von den flüchtigen Säuren neuerlich mit Wasserdampf destilliert. Im Rückstande blieb aber nichts mit Äther Ausziehbares zurück. Die ersten Antheile des Destillates, welche die in Wasser schwerer löslichen Säuren enthielten, waren milchig trübe und wurden gesondert aufgefangen. Sie wurden dann mit Äther ausgeschüttelt. Auch das später erhaltene Destillat, in dem keine suspendierten Öltröpfchen zu bemerken waren, wurde mit Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden durch Abdestillieren vom Äther befreit und das zurückgebliebene Säuregemenge im Vacuum destilliert. Die Hauptmenge gieng noch unterhalb 100° über; schließlich destillierte eine sehr geringe Menge der ungesättigten Säure $C_7H_{12}O_2$. Sie wurde zum Überflusse auch noch in ihr charakteristisches Kalksalz verwandelt.

0·2433 *g* vacuumtrockenes Kalksalz ließen 0·0472 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{11}O_2)_2Ca$
Ca	13·85	13·60

Digitized by Google

Der unterhalb des Siedepunktes der ungesättigten Säure übergegangene Vorlauf destillierte unter Atmosphärendruck von 110 bis 160°. Aus diesem Siedepunktsintervalle ist ersichtlich, dass ein Gemenge von Isobuttersäure und Essigsäure thatsächlich vorliegen konnte. Mit essigsaurem Phenylhydrazin gab dieses Säuregemenge keinerlei Fällung, was auf die Abwesenheit von Brenztraubensäure mit Sicherheit hinwies.

Durch Destillation wurden zwei Fractionen hergestellt:

A. Von 110 bis 130°.

B. Von 130 bis 160°.

Jede dieser beiden Fractionen wurde durch Kochen mit Silberoxyd in Silbersalze verwandelt. Durch fractionierte Krystallisation erhielt ich von jeder dieser beiden Fractionen zwei Fractionen Silbersalze, also im ganzen vier Fractionen, die vacuumtrocken zur Analyse gelangten.

B. I. 0·4798 *g* vacuumtrockenes Silbersalz ließen 0·2668 *g* Silber.
II. 0·3923 *g* ließen 0·2290 *g* Silber.

A. I. 0·4557 *g* ließen 0·2609 *g* Silber.
II. 0·3773 *g* ließen 0·2248 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	B Gefunden		Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
	I.	II.	
Ag	55·60	58·37	55·38

	A Gefunden		Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
	I.	II.	
Ag	57·25	59·58	55·38

Die in den Äther gegangenen Säuren bestehen somit hauptsächlich aus Isobuttersäure.

Zu untersuchen blieben jetzt noch die wässerigen Lösungen, die ich mit Äther ausgeschüttelt hatte. Hier mussten sich die in Wasser leicht löslichen Säuren finden. Durch Prüfung mit essigsaurem Phenylhydrazin konnte auch hier die Abwesenheit von Brenztraubensäure festgestellt werden.

Die vereinigten wässerigen Lösungen wurden zu zwei Dritteln mit Sodalösung neutralisiert und dann abdestilliert. Im Rückstande musste jetzt vermuthlich vorwiegend Essigsäure zurückgeblieben sein. Er wurde mit verdünnter Schwefelsäure

Digitized by Google

angesäuert und neuerlich abdestilliert. Das Destillat, durch Kochen mit Silberoxyd in Silbersalze übergeführt, schied zehn Fractionen eines gut krystallisierten und einheitlich aussehenden Silbersalzes ab. Die vacuumtrockenen Fractionen wurden analysiert.

I. 0·2347 *g* ließen 0·1474 *g* Silber.
II. 0·3484 *g* » 0·2192 *g* »
III. 0·2224 *g* » 0·1401 *g* »
IV. 0·2615 *g* » 0·1647 *g* »
V. 0·2132 *g* » 0·1338 *g* »
VI. 0·2683 *g* » 0·1690 *g* »
VII. 0·4348 *g* » 0·2745 *g* »
VIII. 0·2543 *g* » 0·1604 *g* »
IX. 0·2583 *g* » 0·1641 *g* »
X. 0·3461 *g* » 0·2190 *g* »

In 100 Theilen:

	Gefunden									
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Ag	62·80,	62·91,	62·99,	62·98,	62·76,	62·99,	63·13,	63·07,	63·53,	63·28

	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
Ag	64·67

Die Differenz in der Zusammensetzung ist also, wie diese Zahlen zeigen, eine sehr geringe bei sämmtlichen zehn Fractionen, und selbst der Silbergehalt der letzten Fraction stimmt noch nicht scharf mit dem von der Theorie für das Silberacetat geforderten Werte überein. Aber es kann keineswegs in Frage gestellt werden, dass die Säure Essigsäure ist, wiewohl sie mit einer geringen Menge einer höheren Fettsäure, wahrscheinlich Isobuttersäure, gemengt sein muss. Es ist übrigens auch zu erwähnen, dass der Nachweis der Essigsäure hier von untergeordneterer Bedeutung ist als der der Isobuttersäure, da nach der Angabe Erlenmeyers[1] Isobuttersäure selbst bei der Oxydation Essigsäure liefert.

[1] Berl. Ber., 3, 897 und 898.

Digitized by Google

Die gefundenen Oxydationsproducte stehen in guter Übereinstimmung mit der von mir ermittelten Constitution des ungesättigten Aldehyds. Schematisch lässt sich der gesammte Oxydationsverlauf in der folgenden Weise darstellen:

I. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH:C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix} + O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH:C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\COOH.\end{matrix}$

II. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH:C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix} + H_2O + O =$

$$= \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH.(OH).C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\(OH)\\COOH.\end{matrix}$$

III. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH(OH)\,C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\(OH)\\COOH\end{matrix} + O_2 =$

$$= \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.COOH + CH_3CO.COOH + H_2O.$$

IV. $CH_3CO.COOH + O = CO_2 + CH_3COOH.$

Durch äußere Umstände ist die Publication vorliegender, bereits Mitte März d. J. abgeschlossenen Abhandlung verzögert worden. Meine seither unterbrochenen Untersuchungen beabsichtige ich indes wieder aufzunehmen und behalte mir namentlich das Studium der Reduction des ungesättigten Condensationsproductes vor.

Ehe ich meine Ausführungen schließe, möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Dr. Ad. Lieben, für das große Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, und die stets liebenswürdige und unermüdliche Unterstützung durch Rath und That meinen tiefgefühltesten und ergebensten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIX. BAND. X. HEFT.

ABTHEILUNG II.b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XXV. SITZUNG VOM 6. DECEMBER 1900.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 109, Abth. II a, Heft VI und VII (Juni und Juli 1900). — Abth. II b, Heft VII (Juli 1900).

Der Secretär, Herr Hofrath V. v. Lang, theilt mit, dass Seine kaiserliche Hoheit, der durchlauchtigste Herr Curator Erzherzog Rainer, der Verlegung der feierlichen Sitzung auf den 1. Juni 1901 um 4 Uhr nachmittags Seine Genehmigung ertheilt hat.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt den X. Band des im Wege des k. und k. Ministeriums des Äußern eingelangten, von dem Ministerio della Istruzione Pubblica in Rom gespendeten Druckwerkes: Le opere di Galileo Galilei.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

I. »System der Sensitometrie photographischer Platten« (2. Abhandlung), von Herrn Hofrath J. M. Eder in Wien;
II. »Über die photographische Vergleichung der Helligkeit verschiedenfarbiger Sterne«, von Herrn Dr. K. Schwarzschild in München.

Herr H. Schindler in Wien übersendet eine Mittheilung, betreffend die Vertheilung der Druckkräfte der flüssigen Materie auf der Oberfläche einer in Rotation befindlichen Kugel.

Herr Dr. Robert Clauser überreicht eine Arbeit, betitelt: »Zur Kenntnis der Eugenolglycolsäure«.

Digitized by Google

Das w. M. Herr Prof. K. Grobben in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Zur Kenntnis der Morphologie und Anatomie von *Meleagrina*«.

Das w. M. Herr Prof. K. Grobben überreicht eine Mittheilung von Herrn Dr. Franz Werner, betitelt: »Beschreibung einer bisher noch unbekannten Eidechse aus Kleinasien: *Lacerta anatolica*«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht drei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

I. »Über die Einwirkung von Kali auf 2-Dimethyl-3-Oxypropionaldehyd«, von Herrn Leo Wessely.
II. »Über ein Aldol und Glycol aus Benzaldehyd und Propionaldehyd«, von Herrn Theodor Hackhofer.
III. »Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyläthylacroleïn«, von Herrn Fritz Demmer.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Ebner überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Über die „Kittlinien" der Herzmuskelfasern«.

Herr Dr. Siegmund v. Schumacher, Assistent an der II. anatomischen Lehrkanzel der Wiener Universität, legt eine Abhandlung vor, betitelt: »Die Rückbildung des Dotterorganes von *Salmo fario*«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Dufet H., Recueil de données numériques, publié par la Société française de Physique. Troisième fascicule. Paris, 1900. 8°.
Stiatessi R., Spoglio delle osservazioni sismiche dal 1° Novembre 1899 al 31 Ottobre 1900. Mugello, 1900. 8°.
Universität in Basel, Akademische Schriften für das Jahr 1897/98.
Universität in Helsingfors, Akademische Schriften für 1895 bis 1898.

Digitized by Google

XXVI. SITZUNG VOM 13. DECEMBER 1900.

Der Secretär, Herr Hofrath V. v. Lang, verliest eine Einladung des Ausschusses des Wiener Göthe-Vereines zur Delegation von Vertretern der kaiserlichen Akademie bei der Enthüllung des Göthe-Denkmales (Samstag, den 15. December l. J.).

Da die Theilnehmerkarten auf Namen lauten, werden die darauf reflectierenden Herren ersucht, sich vorher zu melden.

Der Secretär legt ferner eine Abhandlung von Herrn Prof. Eduard Doležal in Leoben vor, welche den Titel führt: »Das Problem der fünf und drei Strahlen in der Photogrammetrie«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Ebner legt eine von dem Privatdocenten Herrn Dr. Ludwig Merk in Graz verfasste Abhandlung vor, betitelt: »Experimentelles zur Biologie der menschlichen Haut. Zweite Mittheilung: Vom histologischen Bilde der Resorption«.

Das w. M. Herr Hofrath F. Mertens überreicht eine Arbeit von Herrn Privatdocenten Dr. R. Daublebsky v. Sterneck, welche den Titel führt: »Zur Tschebischeff'schen Primzahlen-Theorie«.

Herr Privatdocent Dr. Wolfgang Pauli in Wien überreicht eine vorläufige Mittheilung, betreffend »Weitere Untersuchungen über die physikalischen Zustandsänderungen der Kolloide«, welche in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Peter Rona im Institute für allgemeine und experimentelle Pathologie ausgeführt wurden.

Digitized by Google

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Crivetz Th., Essai sur l'équidistante. Bukarest, 1900. 8°.

Universität in Messina, CCCL anniversario della università di Messina. Messina, 1900. 4°.

Weinek L., Photographischer Mond-Atlas, vornehmlich auf Grund von focalen Negativen der Lick-Sternwarte im Maßstabe eines Monddurchmessers von 10 Fuß. X. Heft. Prag, 1900. 4°.

Digitized by Google

XXVII. SITZUNG VOM 20. DECEMBER 1900.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. 21, Heft IX (November 1900).

Das c. M. Herr Prof. R. Hoernes in Graz übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Die vorpontische Erosion«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit »Über das Acetaldol«, von Herrn Jakob H. Halpern.

Das c. M. Herr Director Th. Fuchs legt eine Arbeit vor unter dem Titel: »Beiträge zur Kenntnis der Tertiärbildungen von Eggenburg«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Moreno M., Anda M. S. A. und Gomez A., El clima de la república mexicana en el año de 1896. Año II. México, 1900. 8°.

Wilde H., Dr., Correspondence in the matter of the Society of arts and Henry Wilde on the award to him of the Albert medal 1900, and on the invention of the dynamo-electric machine. Manchester, 1900. Groß 8°.

Digitized by Google

Über das Acetaldol

von

Jakob H. Halpern.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. December 1900.)

Im Jahre 1872 veröffentlichte Wurtz seine erste Arbeit[1] über das von ihm entdeckte Aldol, ein Condensationsproduct des Acetaldehyds. Kurz darauf erschien in den »Comptes rendus« eine Reihe seiner Arbeiten über das Aldol und dessen Derivate.

Lieben und seinen Schülern gelang es später, Condensationen anderer Aldehyde durchzuführen und sogar gemischte Aldole darzustellen. Anschließend an diese Versuche veranlasste mich mein verehrter Lehrer, Herr Hofrath Lieben, die Entstehungsbedingungen des Acetaldols festzustellen, dessen durch Reduction erhaltenes Glykol näher zu untersuchen und die Darstellung einiger noch nicht bekannter Derivate des Aldols zu versuchen. Es gelang mir, einige günstige Resultate zu erzielen, welche ich im folgenden mittheile.

I. Das Aldol.

Den größten Theil meines Ausgangsproductes, des Aldols, stellte ich, bis auf geringe Abweichungen nach der Methode von Orndorff und Newbury[2] dar. 20 *g* Acetaldehyd vom Schmelzpunkte 21° C. wurden in einer mit einem gut abschließbaren Trichterrohr versehenen Flasche auf —10° bis

[1] Wurtz, Comp. rend., 74, 1361 (1872); 76, 1165 (1873); 83, 255, 1259 (1876); 92, 1438 (1881); 97, 1169, 1525 (1888).

[2] Amer. chem. Jour., 1890, S. 524; Monatshefte für Chemie, 13, 517 (1892).

Digitized by Google

—15° C. abgekühlt und 200 *g* eiskaltes Wasser in kleinen Portionen (damit keine erhebliche Erwärmung eintrete) eingetragen. Nach weiterer Abkühlung der Mischung auf 0° C. setzt man 10 *g* trockenes gepulvertes Kaliumcarbonat zu. Ist dasselbe gelöst, so entfernt man die Flasche von der Kältemischung und lässt sie, am besten bei einer Temperatur von 10° C., 12 bis 18 Stunden stehen. Die Reaction ist beendet, wenn die Lösung eine schwach gelbliche Färbung angenommen hat und eine bedeutende Contraction bemerkbar ist. Jetzt schüttelt man die Lösung einigemale mit Äther aus, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und verjagt am Wasserbade den Äther bei 35 bis 45° C. Der Rückstand wird einer fractionellen Destillation unter vermindertem Drucke (20 *mm* Druck) unterworfen. Es geht zuerst Wasser, Äther und unveränderter Aldehyd über, dann destilliert reines Aldol bei 78 bis 82° C. Im Kolben hinterbleibt eine geringe Menge eines harzigen Rückstandes.

Die Ausbeute an Aldol betrug stets 50% des angewandten Acetaldehyds. Das Aldol geht zwischen 78 bis 82° C., bei einem verminderten Drucke von 20 bis 25 *mm*, als wasserhelle dünne Flüssigkeit über; dieselbe polymerisiert sich jedoch schon während der Destillation in der Vorlage, selbst bei guter Kühlung, unter spontaner Erwärmung.

Nach kurzem Stehen geht das Aldol in eine zähe Masse über, lässt sich nicht mehr aus dem Gefäße gießen und wird nach einigen Tagen, manchmal erst nach längerer Zeit, fest, wobei es in schönen monoklinen Nadeln oder Prismen krystallisiert; es geht in Paraldol über. Dieses schmilzt bei 82° C. und gibt, im Vacuum destilliert, bei 78 bis 82° C. das flüssige Aldol nebst wenig harzigem Rückstande wieder. Das Aldol gibt, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt, den die Aldehyde charakterisierenden Silberspiegel. Durch Einwirkung von Hydroxylamin entsteht das Oxim des Acetaldehyds. Trotz mannigfaltiger Variation der Versuchsbedingungen gelang es mir nicht, das Oxim des Aldols zu erhalten.

Außer durch die erwähnte bereits bekannte Methode gelang es mir, das Aldol auch auf folgende Weise zu erhalten.

Digitized by Google

II. Einwirkung von trockener Pottasche auf CH_3CHO.

20 *g* Aldehyd und 1 *g* getrocknetes Kaliumcarbonat werden in ein Glasrohr eingeschmolzen. Es tritt sofort eine heftige Reaction unter großer Wärmeentwickelung ein, weshalb stark gekühlt werden muss. Schon nach kurzer Zeit ist eine starke Contraction bemerkbar. Die Flüssigkeit wird, nachdem sie dicker geworden und sich schwach gelblich gefärbt hat, mit Äther ausgeschüttelt und zur vollständigen Entfernung der Pottasche mit Wasser gewaschen, der Äther am Wasserbade abgedampft und der Rückstand im Vacuum destilliert. Bei einer Temperatur von 78 bis 82° C. und einem Drucke von 20 bis 24 *mm* erhielt ich 10 *g* reines wasserhelles Aldol; im Kolben blieb nur sehr wenig harziger Rückstand.

III. Einwirkung von Soda und Wasser auf CH_3CHO.

Ich führte diesen Versuch genau nach I aus. Der Process verläuft weniger energisch, das Gemenge muss einige Tage sich selbst überlassen werden, wenn Aldol in ebenso guter Ausbeute wie bei der Einwirkung von Pottasche erhalten werden soll.

IV. Einwirkung von trockener Soda auf Acetaldehyd.

20 *g* Acetaldehyd und 1 *g* Natriumcarbonat werden in ein Glasrohr eingeschmolzen. Da die Condensation nur sehr langsam vor sich geht, wird das Gemenge im Rohre auf 40 bis 50° C. am Wasserbade erwärmt, bis starke Volumconcentration eintritt. Ich erhielt bloß 5 *g* Acetaldol, fast ohne jeden harzigen Rückstand, der Rest war unveränderter Aldehyd, der übrigens bei längerer Einwirkung wohl auch in Aldol übergegangen wäre.

V. Einwirkung von essigsaurem Natron auf CH_3CHO.

20 *g* Aldehyd werden mit einem gleich großen Volumen einer gesättigten Lösung von essigsaurem Natron in ein Glasrohr eingeschmolzen. Der Aldehyd löst sich nur sehr langsam. Erst nach zweimonatlichem Stehen konnte ich eine bemerkbare Contraction constatieren. Der Rohrinhalt bestand aus zwei Schichten: in der unteren, wässerigen, hatten sich Natrium-

Digitized by Google

acetatkrystalle ausgeschieden, und in Lösung war das gebildete Acetaldol; die obere, dünnflüssige Schichte bestand aus Acetaldehyd und Paraldehyd. Die Ausbeute an Aldol war eine schlechte.

Viel besser und rascher verlief der Process der Aldolbildung bei einem auf dieselbe Weise gefüllten Rohre, welches im Wasserbade auf 50° C. erhitzt wurde. Schon nach 12 Stunden war der ganze Aldehyd gelöst und eine Volumverringerung bemerkbar; nach weiteren 12 Stunden konnte das Gemenge bereits verarbeitet werden. Die Ausbeute ist eine viel bessere als im ersten Falle und kommt der nach den oben angeführten Methoden erzielten gleich.

VI. Einwirkung von Kalkwasser auf CH_3CHO.

20 *g* Aldehyd werden mit einer fünffachen Menge Kalkwasser versetzt. Unter spontanem Erwärmen färbt sich die Mischung gelbbraun; es entsteht hauptsächlich Aldehydharz, Aldol konnte nicht nachgewiesen werden.

VII. Alkoholisches Kali

wirkt auf den Acetaldehyd stark verharzend ein, wobei sehr viel Wärme frei wird. Die Verharzung konnte, trotz starker Kühlung, nicht verhütet werden. Aldol konnte auf diese Weise nicht erhalten werden.

VIII. Bleioxyd

verhält sich gegen Acetaldehyd ganz indifferent; nach längerem Stehen polymerisiert sich Acetaldehyd zu Paraldehyd, Aldol entsteht nicht.

IX. Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Acetaldol

verlief ohne positive Resultate, da das Kaliumalkoholat auf Acetaldol verharzend einwirkt, trotzdem ich auf 1 Molecül Aldol 1 Molecül KOH, und zwar in 10 bis 12%, ein andermal in 5% alkoholischer Lösung bei sehr starker Kühlung einwirken ließ.

Digitized by Google

X.

Da Wurtz bei der Reduction des Aldols durch Natriumamalgam in salzsaurer Lösung keine günstigen Ausbeuten aufweisen konnte, versuchte ich, das Aldol auf die von Lieben zuerst gebrauchte und später so oft benützte Methode mit Aluminiumamalgam zu reducieren. Dieselbe ergab auch hier glänzende Resultate.

10 *g* frisch destillierten Aldols werden in 250 *g* Wasser gelöst und 3 *g* amalgamiertes Aluminiumblech, das ist mehr als das Doppelte der berechneten Menge, auf einmal eingetragen. Nach zwei Tagen, da alles Blech zerfressen und in Aluminiumhydroxyd verwandelt ist, wird von der Thonerde abgesaugt, diese mit Wasser öfter angerührt und abermals abgesaugt. Hernach wird die wässerige Lösung bei 40 bis 50° C. unter vermindertem Drucke eingedampft, bis eine syrupöse Flüssigkeit im Kolben zurückbleibt und diese der Destillation im Vacuum bei 20 *mm* Druck unterworfen. Bei 114° C. geht eine dicke, zähe Flüssigkeit über, das gesuchte Butylenglykol. Dasselbe siedet bei gewöhnlichem Drucke, unzersetzt, constant bei 204 bis 204·5° C. Die Ausbeute ist außerordentlich gut, 50 bis 60%, obwohl viel Glycol in der Thonerde zurückbleibt. Das Glykol ist eine syrupöse zähe Flüssigkeit, verwandelt sich im Kohlensäureschnee in eine feste Masse, ohne jedoch zu krystallisieren; es besitzt süßlichen Geschmack, ist leicht löslich, und zwar in Wasser, weniger in Alkohol, in Äther fast unlöslich.

Bei der Analyse gaben 0·4754 *g* Substanz 0·9311 *g* CO_2 und 0·4765 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_{10}O_2$
C	53·40	53·33
H	11·12	11·11

XI. Die Reduction des Paraldols.

25 *g* festes, reines Paraldol werden in 1·5 *l* Wasser gelöst und 13 *g* amalgamiertes Aluminiumblech auf einmal zugesetzt.

Digitized by Google

Der Versuch wird wie bei der Reduction des Aldols fortgesetzt. Ich bekam 14 *g* einer Substanz, welche im Vacuum bei 114° C., bei gewöhnlichem Drucke bei 204° C. übergieng, also das Butylenglykol war.

XII.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Glykol ist von größtem Interesse. Dieselbe hat bei verschiedenen Glykolen ein nieder- und ein höhersiedendes Oxyd ergeben.[1] Es war daher zu erwarten, dass ein ähnliches Resultat auch beim Butylenglykol zu erzielen wäre. Ich machte daher einige Versuche nach Fossek und Swoboda, ohne jedoch zu einem zufriedenstellenden Resultate zu kommen. Ich probierte die Einwirkung einer 50, 25, 20 und 15% Schwefelsäure. Das Gemenge erwärmt sich sehr rasch, muss daher stark gekühlt werden, es färbt sich gelbbraun, und der charakteristische, campherartige Geruch tritt sofort ein. Es bildet sich jedoch sehr viel Harz, und das dünnflüssige Oxyd lässt sich, selbst durch Ausschütteln mit Äther, Waschen mit Wasser, Entfernen der Schwefelsäure durch Baryumcarbonat, von dem Harze nicht vollständig isolieren. Die gewonnenen Mengen sind so klein, dass sie nicht weiter verarbeitet werden können.

Ich griff daher zu einem Verfahren, nach welchem ich bloß sehr verdünnte Schwefelsäure und Glykol in geschlossenem Rohre im Kanonenofen auf 150° C. erhitzte und erhielt zwei Fractionen, von denen die eine zwischen 110 bis 114° C. übergieng, die andere zwischen 208 bis 212° C. überdestillierte.

Die Constitution dieser Verbindungen konnte ich bis jetzt nicht ermitteln, weitere diesbezügliche Resultate behalte ich einer späteren Veröffentlichung vor.

XIII.

Durch die Einwirkung von Hydrazin auf Aldol erhielt ich eine stickstoffhältige Verbindung, die sich nur schwer destillieren ließ und sich nach langem Stehen zersetzte oder umlagerte.

[1] Fossek und Swoboda; Lilienfeld und Tauss, Monatshefte für Chemie, XI, 383.

Digitized by Google

Die bis jetzt nicht genau ermittelte Constitution dieses Körpers werde ich ebenfalls zum Gegenstand meiner nächsten Mittheilung machen.

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Paraldol erhielt ich gleiche Resultate.

Die feste Aggregatform des Paraldols spricht für die Ansicht, die Herr Hofrath Lieben schon vor langer Zeit in Bezug auf die dickflüssigen, zähen oder festen Aldole und Paraldole aussprach, dass ihre Molecularformel eine andere ist als die der frisch destillierten, dünnflüssigen Aldole.

Herr Dr. Leopold Kohn, der die Liebenswürdigkeit hatte, die Dampfdichtebestimmung meines frisch destillierten, beinahe noch dünnflüssigen Aldols, eines älteren, bereits zähen und festen Paraldols nach seiner Methode durchzuführen, fand: für das erste eine Dampfdichte, welche der gewöhnlich angenommenen Formel $C_4H_8O_2$ entsprach, für das dritte das Doppelte dieser Dampfdichte und für das zweite eine Dampfdichte, welche der des Paraldols nahekommt. Prof. Lieben hält das zähflüssige Aldol für identisch mit Paraldol, und ist der Ansicht, dass die Krystallisation durch kleine Verunreinigungen behindert wird.

Dem Paraldole kommt im festen Zustande, also unbedingt, die dimoleculare Form zu, was auch mit Magnaninis[1] kryoskopischer Bestimmung des Moleculargewichtes von Paraldol (in Essigsäurelösung) übereinstimmt.

Am Schlusse meiner hier veröffentlichten Arbeit erfülle ich mit großer Freude die angenehme Pflicht, meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Lieben für die vielfache Anregung und das lebhafte Interesse, welches er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen innigsten Dank auszusprechen.

[1] Acad. dei Lincei [4], 5 *a* und 667.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Kali auf 2-Dimethyl-3-Oxypropionaldehyd

(Ein Analogon der Reaction von Cannizzaro in der aliphatischen Reihe)

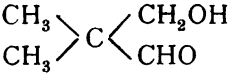
von

Leo Wessely.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1900.)

Condensationsversuche, welche ich auf Veranlassung von Herrn Hofrath Lieben mit Isobutyr- und Formaldehyd vornahm, führten zu einem Aldol,[1] welchem durch Umwandlung in bekannte Körper die Constitutionsformel



zugeschrieben werden muss. Es ist also ein β-Oxyaldehyd, in welchem die CHO-Gruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, welches kein Wasserstoffatom festhält. Darnach erschien es möglich, dass es einige Reactionen zeigen könnte, wie sie z. B. der Benzaldehyd gibt. Gerade mit diesem ist es — dies nebenher bemerkt — durch eine gewisse Analogie verknüpft:

	Benzaldehyd	Aldol	α-Benzaldoxim	Aldoloxim	Benzylalkohol	Pentaglycol	Benzoesäure	Oxysäure
Moleculargewicht	106	102	121	117	108	104	122	118
Siedepunkt	179° circa 70° (12 *mm*)	172—173° (747) 67—69°(14)	117° (14)	129° (18)	206°	206°	250°	um 125°(13) = circa 245°
Schmelzpunkt	—	—	35°	29·5°	—	—	120°	125

[1] Monatshefte für Chemie, 1900, Aprilheft.

Digitized by Google

Vor allem erwartete ich, dass das Aldol die Reaction von Cannizzaro liefern werde; sie war ja schon bei einem, in der vorerwähnten Arbeit beschriebenen Versuche in untergeordnetem Maße aufgetreten. Ihr Verlauf sollte im vorliegenden Falle folgender sein:

$$2\,\frac{(CH_3)_2}{CH_2OH}\!\rangle C.CHO + KOH =$$

$$= \frac{(CH_3)_2}{CH_2OH}\!\rangle C.CH_2OH + \frac{(CH_3)_2}{CH_2OH}\!\rangle C.COOK.$$

Die Vorschriften dafür laufen darauf hinaus, den Aldehyd entweder mit einem Überschusse von concentrierter wässeriger Lösung zu schütteln oder mit alkoholischem Kali stehen zu lassen; ich versuchte beides.

a) Die Concentration 2 : 1 erwies sich als ungünstig, besser war das Verhältnis 1 : 1 (50procentig). 8 *g* rohes Aldol wurden mit einer Lösung von 7·2 *g* Kali in 7·2 *g* Wasser übergossen und ohne Unterbrechung geschüttelt. Das Aldol ballt sich dabei leicht zu einem Klumpen zusammen, den man durch kräftiges Arbeiten auseinander treiben muss. Nach einer Stunde ist alles mit schwach gelblicher Färbung in Lösung gegangen. Das Reactionsgemenge blieb über Nacht stehen, dann wurde mit Schwefelsäure neutralisiert (ein etwaiger Überschuss durch Carbonat beseitigt) und im Extractor ausgezogen. Der Extract war reines Pentaglykol, die Ausbeute quantitativ. Dann wurde etwas eingeengt, mit viel starker Schwefelsäure angesäuert (ein Überschuss ist zu empfehlen, weil die Säure sich so leichter ausziehen lässt) und auf gleiche Art extrahiert. Es resultierte die Oxysäure in schönen Krystallen (80%) mit schwachem Geruche nach Fettsäuren.

b) 10 *g* Aldol wurden in 20 *g* Alkohol gelöst und eine Lösung von 9 *g* Kali in ebensoviel Wasser, mit 20 *g* Alkohol versetzt, eingegossen. Nach mehreren Tagen wurde neutralisiert, der Alkohol verjagt und dann wie oben verfahren. Das Glykol erhielt ich quantitativ, von der Oxysäure (in sehr reinem Zustande) über 90%.

Das Glykol wurde bei diesen Versuchen durch Krystallgestalt und Geschmack identificiert, ferner durch den Schmelz-

Digitized by Google

punkt (127°) und Siedepunkt (205·5 bis 206° [750], beziehungsweise 204 bis 205° [744]). Die Oxysäure erkannte ich an ihrer Gestalt und Spaltbarkeit; der Schmelzpunkt dieses Productes, welches vermuthlich um ein geringes reiner war als die durch directe Oxydation des Aldols erhaltene Oxysäure, lag aber nicht bei 123°, wie in meiner ersten Arbeit angegeben, sondern nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 125°, weshalb ich, um sicher zu gehen, noch eine Titration ausführte:

0·2035 *g* brauchten zur Absättigung (Indicator Phenolphtaleïn) 17·3 cm^3 $^n/_{10}$ KOH; berechnet sind 17·24 cm^3.

Diese Versuche waren schon im März 1900 abgeschlossen. Durch ihr Gelingen ermuthigt, studierte ich zunächst die Einwirkung von Cyankalium auf das Aldol. Dabei stieß ich aber auf unerwartete Schwierigkeiten; allerdings war nach Ablauf der Reaction kein unverändertes Aldol mehr nachzuweisen, aber leider konnte auch der augenscheinlich neugebildete Körper trotz mannigfacher Bemühungen nicht isoliert werden. Endlich zwang mich meine veränderte Lebensstellung, diese Versuche abzubrechen.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyläthylacroleïn

von

Fritz Demmer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1900.)

Nach den Arbeiten von Curtius und seinen Schülern wirkt Hydrazinhydrat auf Körper mit Aldehyd- oder Ketonsauerstoff in der Regel so ein, dass mit einem Molecül Hydrazinhydrat zwei Molecüle Aldehyd oder Keton reagieren.

$$\text{I. } 2R.COH + NH_2.NH_2.H_2O = \begin{matrix} N = CHR \\ | \\ N = CHR \end{matrix} + 3H_2O.$$

$$\text{II. } 2R_2:CO + NH_2.NH_2.H_2O = \begin{matrix} N = CRR \\ | \\ N = CRR \end{matrix} + 3H_2O.$$

Curtius und Jay[1] berichten über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Aldehyde der aromatischen Reihe.

Dargestellt wurden Benzalazin, *o*-Oxybenzalazin, *o*-Nitrobenzalazin, Cinnamylidenazin aus den entsprechenden Aldehyden. In der gleichen Arbeit wird auch über das Reactionsproduct von Glyoxal und Hydrazinhydrat mitgetheilt, dass ihm die empirische Formel $C_8H_{14}N_6O_8$ zukomme, was einer Vereinigung von 3 Molecülen Hydrazin mit 4 Molecülen Glyoxal, merkwürdigerweise ohne Wasserverlust, entsprechen würde.

---

[1] Journal für prakt. Chemie, *39*, 27 f.

Digitized by Google

In späterer Zeit wurde von Curtius und Zinkeisen[1] der Körper $CH_3.CH:N—N:CH.CH_3$, das Äthylidenazin, aus Acetaldehyd und Hydrazinhydrat erhalten; in diesem Körper wurde der einfachste Repräsentant der Aldazine der Fettreihe gefunden, da die Versuche Pulvermachers,[2] das Formalazin selbst, $CH_2:N—N:CH_2$, das Azimethylen, zu erhalten, nicht ganz gelangen, da nur ein zweifellos Polymeres als fester, farbloser Körper erhalten wurde.

In weiterer Folge wurden im Laboratorium des Herrn Hofrathes Lieben von Dr. Franke[3] zunächst durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Isobutyraldol ein Aldazin dargestellt, das sich mit dem aus Isobutyraldehyd erhaltenen als identisch erwies.

Franke[4] stellte ferner das Propionaldazin

$$\begin{array}{l} CH_3—CH_2—CH=N \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3—CH_2—CH=N \end{array}$$

und das Capronaldazin

$$\begin{array}{l} CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH=N \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH=N \end{array}$$

zuerst dar.

Bemerkenswert ist, dass Wirsing[5] durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acroleïn, das so verwandt mit Methyläthylacroleïn ist, Pyrazolin erhielt.

$$\begin{array}{l} NH_2.H_2O \\ | \\ H_2N \end{array} + \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ HOC.CH \end{array} = \begin{array}{l} NH \\ \diagup\diagdown \\ N \quad CH_2 \\ \| \quad | \\ HC—CH_2 \end{array} + 2H_2O.$$

[1] Journal für prakt. Chemie, *58*, 325 bis 327.

[2] Berl. Ber., *26*, 2360.

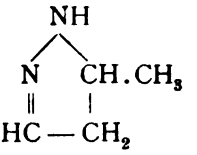
[3] Monatshefte für Chemie, XIX, 578 f.

[4] Monatshefte für Chemie, XX, 556 f.

[5] Journal für prakt. Chemie, *50*, 53 f. Inaugural-Dissertation, Kiel, bei Schmidt und Klaunig, 1893.

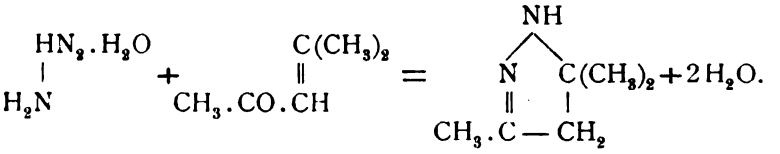
Digitized by Google

v. Rothenburg[1] stellte aus Crotonaldehyd und Hydrazinhydrat einen Körper $C_4H_8N_2$ dar, den er als



5-Methylpyrazolin auffasst.

Wirsing[2] erhielt ferner durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Mesityloxyd ebenfalls ein Pyrazolinderivat.



Über Aufforderung des Herrn Hofrathes Lieben studierte ich die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyläthylacroleïn.

Methyläthylacroleïn (dargestellt aus Propionaldehyd mit verdünnter Natronlauge[3]) wurde mit der berechneten Menge wässeriger Hydrazinhydratlösung (1 Molecül Hydrazinhydrat auf 1 Molecül Methyläthylacroleïn) zusammengebracht. Zur Herstellung des Hydrazinhydrates wandte ich Hydrazinsulfat an, das mit wässeriger Pottaschelösung behufs Freimachung des Hydrates behandelt wurde. Das Ganze wurde mit der fünfzehnfachen Menge destillierten Wassers versetzt.

Zwischen Methyläthylacroleïn und Hydrazinhydrat fand bei Zimmertemperatur keine unmittelbare Reaction statt, deshalb erhitzte ich, um einer sonstigen Veränderung des ungesättigten Aldehydes vorzubeugen, auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung. Das Erwärmen wurde solange fortgesetzt, bis der Geruch nach Methyläthylacroleïn verschwunden war, wobei

---

[1] Journal für prakt. Chemie, *52*, 52 f.

[2] Wirsing, l. c.

[3] Hoppe, Monatshefte für Chemie, IX, 637.

Digitized by Google

sich an der Oberfläche eine gelbliche Schichte abschied. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit erstarrte diese Schichte zu einem gelben Krystallkuchen, der bei näherer Betrachtung aus nadelförmigen Krystallen zusammengesetzt erschien. (Zu langes Erhitzen ist zu vermeiden, damit die Entstehung eines gelbrothen Syrupes, der von den Krystallen schwer zu entfernen ist, verhindert werde.) Die Krystalle wurden auf einen Büchner'schen Trichter gebracht und mit kaltem Wasser gewaschen, um die von der Bereitung des Hydrazinhydrates her noch etwa anhaftenden Mengen von Kalisalzen zu entfernen. Aus Äther umkrystallisiert wurden die Krystalle gut abgepresst, wobei sie schwach gelb gefärbt blieben. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 54 bis 55° (uncorr.). Der Siedepunkt wurde bei einem Drucke von 20 *mm* zu 150° gefunden, zum Schlusse der Destillation trat theilweise Zersetzung der Substanz ein. Der Geschmack des Körpers erinnert etwas an Cacao.

Das erhaltene Product ist sehr leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol und Chloroform, in kaltem Wasser schwer löslich. Der Körper ist an der Luft nicht beständig, unter schwacher Bräunung nimmt er den Geruch nach Methyläthylacroleïn an.

Elementaranalyse.

I. 0·187 *g* Substanz gaben 0·187 *g* H_2O und 0·514 *g* CO_2.
II. 0·2635 *g* Substanz gaben 33 cm^3 feuchten Stickstoff bei 20·25° und 753 *mm* Luftdruck.
III. 0·3085 *g* Substanz gaben 39 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19° und 747 *mm* Luftdruck.

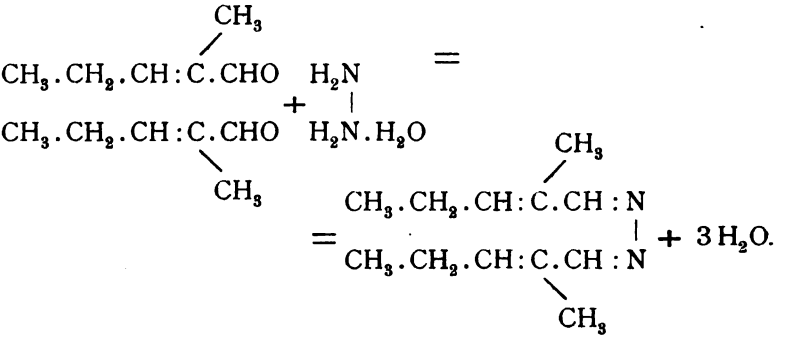
In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{20}N_2$
	I	II	III	
C	74·91	—	—	75·00
H	11·10	—	—	10·42
N	—	14·19	14·27	14·58

Aus diesen Analysenresultaten kann man ersehen, dass der Körper aus zwei Molecülen Methyläthylacroleïn und einem

Digitized by Google

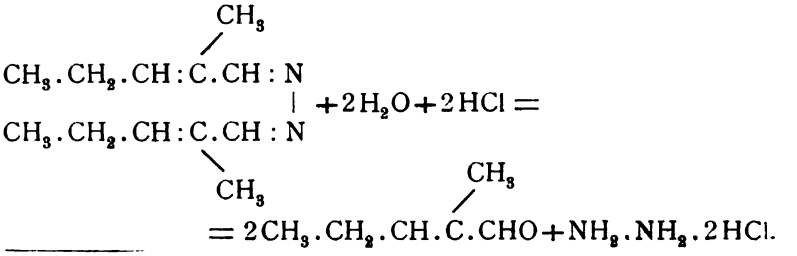
Molecüle Hydrazinhydrat unter Austritt von drei Molecülen Wasser entstanden ist:



Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse könnte er mithin ein Aldazin sein, das durch Säuren gespalten werden soll.[1]

Verhalten des Körpers $C_{12}H_{20}N_2$ gegen Salzsäure.

Der krystallisiert erhaltene Körper wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und am Rückflusskühler kurze Zeit erwärmt. Dabei schied sich ein Öl aus, das durch den Siedepunkt und den Geruch als Methyläthylacroleïn erkannt wurde. Es wurde dann das Wasser auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand, der durch harzartige Beimengungen dunkel gefärbt war, mit Alkohol versetzt und vom abgeschiedenen krystallinischen Niederschlage abgegossen. Der letztere wurde auf eine Thonplatte gebracht, mit Ligroin gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt von gegen 200° wies auf Hydrazinbichlorhydrat hin. Dieses Verhalten beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure stimmte für die Auffassung des Körpers als eines Aldazines, welches nach folgender Gleichung aufgespalten werden konnte:



[1] Curtius und Jay, Journal für prakt. Chemie, *39*, 44.

Digitized by Google

Die hier mitgetheilten Thatsachen geben nunmehr die Berechtigung, den Körper $C_{12}H_{20}N_2$ als Aldazin anzusprechen, dem der Name Methyläthylacrolazin zukommt.

Reduction des Körpers $C_{12}H_{20}N_2$.

Ferner versuchte ich durch Einführung von Wasserstoff zu einem Amin zu gelangen. Das gesättigte Amin würde zehn Wasserstoffe erfordern, nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).CH:N \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).CH:N \end{array} + 10H =$$

$$= 2\,CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.NH_2.$$

Zu diesem Zwecke wurde in die alkoholische Lösung des Körpers $C_{12}H_{20}N_2$ unter Kühlung sehr langsam die dreifache Menge des für zehn Wasserstoffatome berechneten metallischen Natriums eingetragen. Beim Einbringen des Natriums fand Erwärmung und Braunfärbung des Kolbeninhaltes statt. Nach Beendigung der Reaction wurde der Kolbeninhalt auf dem Wasserbade destilliert; bei 79° gieng schwach gelbgrün gefärbter Alkohol über, der rothes Lackmuspapier bläute und aminartigen Geruch zeigte.

Die abdestillierte Flüssigkeit wurde mit concentrierter Salzsäure versetzt, wobei sich weiße Nebel bildeten, dann wurden Alkohol und Wasser auf dem Wasserbade abgedampft. Es hinterblieb ein röthlicher Rückstand, der, auf Thonplatten gestrichen, weiß wurde. In diesem Körper vermuthete ich das Chlorhydrat eines Amines.

0·106 *g* Substanz gaben, in H_2O gelöst und nach Zusatz von wenig HNO_3 mit $AgNO_3$ gefällt, 0·265 *g* AgCl (i. e. 0·065 *g* Cl).

In 100 Theilen:

Cl . . . . . 61·7 %.

Digitized by Google

Aus dieser Zahl kann man schließen, dass durch die Reduction der durch vier doppelte Bindungen ausgezeichnete Körper $C_{12}H_{20}N_2$ zum größten Theile in Ammoniak gespalten wurde, da sich für Salmiak 66·2% Cl berechnen, worauf auch der Schmelzpunkt von über 300° — Salmiak dissociiert bei 350° — und das schuppig-krystallinische Gefüge hinweisen. Die Beimengung eines Amines konnte die für Salmiak zu niedrig gefundene Zahl des Chlorgehaltes erklären.

Das Chlorhydrat des gesättigten Amines, welches bei der Reduction nach obigem Schema zu erwarten wäre, würde 25·4% Cl enthalten. Der Rückstand bestand vorzugsweise aus Natriumalkoholat, das durch harzartige Substanzen rothbraun gefärbt war. Mit Wasser versetzt und im Wasserdampfstrome destilliert, giengen nur einige Öltröpfchen über, die auf dem Wasser schwimmend keine basische Reaction zeigten. Mithin konnte nur Ammoniak abgeschieden werden, während aus dem in größerer Menge gebildeten rothbraunen Harze keine einheitliche Substanz sich gewinnen ließ.

Bromaddition.

Brom wird vom Methyläthylacrolazin lebhaft addiert. Bei einem quantitativ ausgeführten Versuche wurden in Kältemischung von 0·2905 *g* in Chloroform gelöster Substanz 0·500 *g* Br addiert. Berechnet für vier Atome 0·484 *g* Br. Die gefundene Zahl liegt demnach dem für vier Atome Brom berechneten Werte ziemlich nahe.

Verhalten des Aldazins gegen Maleïnsäure und gegen Bromwasserstoffsäure.

Versuche, die in der Absicht angestellt wurden, eine Umlagerung des Aldazins mittels Maleïnsäure oder concentrierter Bromwasserstoffsäure herbeizuführen, wodurch ein ringförmiges Gebilde entstehen könnte, ergaben ein negatives Resultat, da ein rothbrauner Syrup entstand, aus dem keine einheitliche Substanz zu erhalten war. Aldazin und Oxalsäure reagierten auf einander überhaupt nicht. Verdünnte Bromwasserstoffsäure

Digitized by Google

wirkte wie verdünnte Salzsäure auf das Aldazin spaltend ein, da Methyläthylacroleïn nachgewiesen werden konnte.

Zum Schlusse dieser Mittheilung fühle ich mich angenehm verpflichtet, meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Lieben, für die stete Förderung meiner Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Über ein Aldol und Glycol aus Benzaldehyd und Propionaldehyd

von

Theodor Hackhofer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1900.)

Im Jahre 1886 stellten Miller und Kinkelin[1] aus Benzaldehyd und Propionaldehyd durch Condensation mittels zehnprocentiger Natronlauge den Methylzimmtaldehyd dar.

Ich unternahm nun die Aufgabe, mit denselben Aldehyden eine Aldolcondensation zu versuchen. Als condensierendes Agens wählte ich Pottasche, da sich dieses Mittel bei meinen früheren, mannigfachen, jedoch durchwegs erfolglosen Versuchen, aus Benzaldehyd und Acetaldehyd ein Aldol oder ein Derivat desselben zu erlangen, verhältnismäßig als das beste erwiesen hatte.

Das Aldol.

Äquimoleculare Mengen Benzaldehyd und Propionaldehyd wurden mit der gleichen Volummenge concentrierter Pottaschelösung angesetzt und geschüttelt.

Nach einer Stunde trat eine geringe Erwärmung ein, das Aldehydgemenge färbte sich etwas gelblich und wurde ein wenig dickflüssiger.

Nach 5 Stunden war die Reaction beendet.

Der Geruch nach den Aldehyden war fast ganz verschwunden, und das Condensationsproduct schwamm als sehr

[1] B. 19, S. 526.

Digitized by Google

dickflüssiges, etwas gelblich gefärbtes Öl über der Pottaschenlösung. Dieses Öl wurde im Extractionsapparate von Schacherl mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung zur gänzlichen Befreiung von etwa noch anhaftender Pottasche mit Wasser gewaschen, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, der Äther abgesaugt und schließlich der Rückstand im Vacuum von 20 *mm* destilliert. Er zersetzte sich dabei glatt in seine Componenten, wie der Siedepunkt der beiden Fractionen, die ich erhielt, bewies.

Der Benzaldehyd wurde vollständig zurückgewonnen. Der Propionaldehyd gieng infolge seiner niedrigen Siedetemperatur im Vacuum fast gänzlich verloren. Es musste die Vorlage in Eis gekühlt werden, um einige Tropfen desselben zu erhalten.

Der Condensationsversuch wurde in gleicher Weise wiederholt und das Rohproduct bei einem Vacuum von 4 *mm*, welches durch eine Quecksilberluftpumpe erzielt worden war, destilliert. Es zeigte sich trotz des geringen Druckes der gleiche Zerfall.

Es mussten somit alle folgenden Versuche, die zur Identificierung und Charakterisierung dieses Körpers dienen sollten, mit dem auf andere Weise als durch Destillation möglichst gereinigten Rohproducte vorgenommen werden.

Der Condensationsversuch wurde ein drittesmal mit 128 *g* Benzaldehyd und 70 *g* Propionaldehyd ausgeführt, wobei jede Erwärmung und jede Berührung mit der Luft sorgfältig vermieden wurde.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass der auf diese Weise erhaltene Körper nicht im geringsten Brom addiere und somit gar keine Spur von Methylzimmtaldehyd, der aus dem Aldole leicht durch Wasserabspaltung hätte entstehen können, vorhanden war, wurde er verbrannt.

0·3535 *g* Substanz gaben 0·94 *g* CO_2 und 0·235 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$
C	72·52	73·17
H	7·38	7·32

Digitized by Google

Zur Ermittelung der Constitution dieses Körpers, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach das gewünschte Aldol war, versuchte ich die Reduction zum

Glycol.

30 *g* Aldol wurden mit dem doppelten der berechneten Menge Aluminiumamalgam in 2 *l* Wasser, dem zur besseren Löslichkeit des Aldols $^1/_2$ *l* Alkohol zugesetzt worden war, der Reduction ausgesetzt. Nach 48 Stunden war keine Wasserstoffentwicklung mehr bemerkbar. Die Thonerde wurde von der Lösung abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Der Alkohol und das Wasser wurden im Vacuum abdestilliert; es hinterblieb eine dicke, gelbe Flüssigkeit, die im Vacuum von 14 *mm* neben einem geringen Vorlaufe und einem kleinen Rückstande constant bei 171° übergieng.

Nachdem dieses vermuthliche Glycol durch wiederholte Destillation vollkommen gereinigt worden war, wurde ein kleiner Theil desselben bei normalem Drucke zum Sieden erhitzt. Es destillierte trotz des hohen Siedepunktes von 280° ohne merkliche Zersetzung und vollkommen constant.

Auf diese Weise erhielt ich eine 50procentige Ausbeute von diesem Körper.

Bei der Analyse gaben:

0·2435 *g* Substanz 0·6425 *g* CO_2 und 0·179 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$
C	71·96	72·27
H	8·17	8·43

Dieses Reductionsproduct, welches durch den folgenden Versuch als das gewünschte Glycol erkannt wurde, ist eine sehr schwer bewegliche, in Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht lösliche Flüssigkeit von schwach gelber Farbe und angenehmem Geruche.

Um mich vom Vorhandensein zweier Hydroxylgruppen in diesem Körper zu überzeugen, stellte ich

Digitized by Google

das Diacetat

desselben her.

6 *g* Glycol wurden mit dem dreifachen der berechneten Menge Essigsäureanhydrid durch 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

Sodann wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestilliert.

Der Rest wurde bei einem Drucke von 13 *mm* destilliert. Er gieng zwischen 180 und 185° über.

Diese Fraction wurde hierauf der Destillation bei gewöhnlichem Drucke unterworfen. Sie siedete unzersetzt zwischen 287 und 290°.

Dieser Körper ist eine leicht bewegliche, etwas grünliche Flüssigkeit.

Die Analyse stimmte auf die Zusammensetzung $C_{14}H_{18}O_4$.

0·2265 *g* Substanz gaben 0·56 *g* CO_2 und 0·147 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_4$
C	67·43	67·20
H	7·21	7·20

Condensation mit alkoholischem Kali.

Um eventuell direct aus den Aldehyden zu dem Glycole zu gelangen,[1] wie es im Sinne folgender Gleichungen

$$C_2H_5COH + 2C_6H_5CHO + KOH = \\ = C_6H_5.C.H.OH.CH(CH_3)CH_2OH + C_6H_5COOK \text{ oder}$$

$$C_6H_5COH + 2C_2H_5COH + KOH = \\ = C_6H_5CHOHCH(CH_3)CH_2OH + C_2H_5COOK$$

möglich gewesen wäre, wurden 5 *g* Propionaldehyd und 18 *g* Benzaldehyd mit 5 *g* siebenprocentigem, alkoholischen Kali angesetzt. Das Gemenge wurde geschüttelt. Nach kurzer Zeit trat unter heftiger Erwärmung Braunfärbung ein. Nach zwei Tagen wurde dem Reactionsproducte Wasser zugesetzt, der

[1] Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883.

Digitized by Google

Alkohol im Vacuum abdestilliert, die wässerige alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und ausgeäthert.

Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und der Äther daraus entfernt.

Der Rückstand wurde bei einem Drucke von 20 *mm* destilliert.

Ich erhielt eine Fraction bei 130° und eine bei 160°.

Die höher siedende Substanz

erstarrte sofort in der Vorlage. Sie wurde in Alkohol gelöst, aus demselben umkrystallisiert und auf einer Thonplatte über Schwefelsäure getrocknet. Durch die Bestimmung der Schmelztemperatur erwies sich der Körper als Benzoesäure, die sich aus dem überschüssigen Benzaldehyd infolge der Einwirkung von Luftsauerstoff gebildet hatte.

Die niedriger siedende Substanz

wurde bei gewöhnlichem Drucke destilliert. Sie zersetzte sich nicht und gieng zwischen 230 und 235° über. Diese Flüssigkeit ist dünnflüssig, gelb, dem Zimmtaldehyd an Geruch und Aussehen sehr ähnlich und erwies sich durch die Analyse als Methylzimmtaldehyd, der durch Condensation der beiden Aldehyde unter Wasserabspaltung entstanden war. Er addierte auch heftig Brom.

0·252 *g* Substanz gaben 0·753 *g* CO_2 und 0·15 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O$
C	81·49	82·19
H	6·61	6·85

Der Mindergehalt an Kohlenstoff, den ich bei den wiederholten Analysen dieses Körpers immer mehr oder weniger wieder vorfand, lässt sich durch die leichte Oxydationsfähigkeit dieses Aldehydes erklären.

Digitized by Google

Das Oxim.

Um die Carbonylgruppe im Aldole nachzuweisen, versuchte ich zunächst die Aldehydreaction mittels ammoniakalischer Silberlösung nach Zusatz von Kalilauge. Der Silberspiegel wurde nach sehr kurzer Zeit beim Stehen des Gemenges ohne Erwärmung bemerkbar.

Einen weiteren Beweis dafür erlangte ich durch die Darstellung des Oxims.

15 *g* Aldol wurden mit 10 *g* salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch-wässeriger Lösung angesetzt. Zur Neutralisation wurden 8 *g* in Wasser gelöster Soda in kleinen Partien hinzugebracht. Nach einer Stunde bemerkte man bereits die Abscheidung eines weißen Niederschlages in Form von erbsengroßen Flocken.

Nachdem das Gemenge zwei Tage lang sich selbst überlassen war, wurde es ausgeäthert. Im Äther löste sich der Niederschlag leicht auf. Von der ausgeätherten Flüssigkeit wurde der Alkohol durch Destillation im Vacuum entfernt. Als dieser vollkommen vertrieben war, bemerkte man in der nun rein wässerigen Lösung abermals einen weißen Niederschlag, der sich nach dem Erkalten noch vermehrte. Dieser Körper wurde aus dem Wasser mittels Äther extrahiert, und die ätherische Lösung zu der früher erhaltenen geschüttelt, beide zusammen über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und der Äther im Vacuum abgesaugt. Der hinterbleibende, weiße, krystallinische Rückstand wurde aus Alkohol, in welchem er nicht sehr leicht löslich ist, umkrystallisiert, die Krystalle auf einer Thonplatte über concentrierter Schwefelsäure getrocknet und ihr Schmelzpunkt bestimmt. Der Schmelzpunkt dieses vermuthlichen Oxims ist 100°.

Eine qualitative Stickstoffbestimmung zeigte einen beträchtlichen Gehalt an diesem.

Eine quantitative Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·3125 *g* Substanz gaben bei 20° C. und einem Barometerstande von 748 *mm* 22·5 cm^3 N.

Digitized by Google

Daraus berechnet sich in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N$
N	8·107	7·821

Bei der Analyse dieses Körpers gaben:

0·2795 *g* Substanz 0·6875 *g* CO_2 und 0·175 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N$
C	67·08	67·04
H	6·96	7·26

Dieses Resultat ist nicht nur ein Beweis dafür, dass ich das gesuchte Oxim in Händen hatte, sondern auch für die Reinheit des verwendeten Aldoles und für die vollständige Condensation der beiden Aldehyde im gewünschten Sinne. Denn die Analyse an dem undestillierten Aldole besagt nur, dass keine andere Reaction, z. B. theilweise Bildung von Methylzimmtaldehyd unter Wasserabspaltung oder Oxydation der Aldehyde infolge der Einwirkung von Luftsauerstoff eingetreten sei, nicht aber eine vollständige Aldolcondensation.

Wären jedoch äquimoleculare Mengen Benzaldehyd und Propionaldehyd uncondensiert geblieben, so hätte ich bei der Oximierung des Gemenges neben dem erwarteten Oxim zu mindest Verunreinigungen von Propionaldoxim und Benzaldoxim, beziehungsweise Benzamid, vorfinden müssen, was sich in einem höheren Stickstoffgehalte gezeigt hätte.

Oxydationsversuch.

Der Oxydationsversuch lieferte kein bestimmtes Resultat. Es ist dies auf eine gleichzeitige Bildung von Benzoesäure zurückzuführen, die bei der schlechten Ausbeute der wahrscheinlich entstandenen Oxysäure nicht vollkommen von letzterer zu entfernen war. Die schlechte Ausbeute hingegen ist jedenfalls Folge der leichten Zersetzlichkeit des Aldoles in seine Componenten.

Digitized by Google

30 *g* Aldol wurden in 2 *l* Wasser aufgeschwemmt und 19 *g* Kaliumpermanganat, welche sich in zweiprocentiger wässeriger Lösung befanden, nach und nach zugesetzt. Die Oxydation gieng sehr langsam vor sich, und es währte 5 Tage, bis sich der Braunstein abgesetzt hatte. Die Flüssigkeit wurde sammt dem Braunsteine im Wasserdampfstrome destilliert, um alles aus letzterem herauszubekommen. Dadurch wurden die flüchtigen, neutralen Körper von den übrigen getrennt. Dieses erste Destillat wurde stark eingeengt und sodann untersucht. Ich fand eine beträchtliche Menge Benzaldehyd und etwas Propionaldehyd vor. Hierauf wurde die den Braunstein enthaltende Flüssigkeit von demselben abfiltriert und bis auf einen halben Liter eingedampft. Dann wurde der Flüssigkeit, die neutral reagierte, solange verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis sie stark sauer schien, um die gebildeten Säuren in Freiheit zu setzen.

Hierbei fiel ein weißer, krystallinischer Körper aus. Dieser wurde abgesaugt, getrocknet und sein Schmelzpunkt bestimmt. Er war reine Benzoesäure.

Das wässerige Filtrat wurde ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein weißer Rückstand, der abermals im Wasserdampfstrome destilliert wurde, um auf diese Weise die Oxysäure von den flüchtigen Säuren, namentlich Benzoesäure, zu trennen. In diesem Destillate fand ich Benzoesäure und Essigsäure.

Der Rückstand, welcher bei der Wasserdampfdestillation hinterblieben war, wurde durch Abdestillieren des Wassers stark eingeengt und schließlich mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und der Äther abdestilliert.

Es blieb ein weißer, fester Körper zurück, der dem Gewichte nach $^1/_{10}$ des zur Oxydation verwendeten Aldoles ausmachte. Dieser Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert und getrocknet.

Sein Schmelzpunkt wurde zwischen 105 und 107° gefunden.

Bei der Analyse erhielt ich aus

0·134 *g* Substanz 0·334 *g* CO_2 und 0·0635 *g* H_2O.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$
C	67·97	66·66
H	5·26	6·66

Derselbe Fehler machte sich bei vier weiteren Verbrennungen bemerkbar. Die Oxysäure konnte jedenfalls auf diese Weise, trotzdem die Destillation im Wasserdampfstrome durch einige Tage fortgeführt worden war, nicht vollständig von der Benzoesäure gereinigt werden, welche offenbar die bedeutende Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes und die Verminderung des Wasserstoffgehaltes bewirkte.

Andere Reinigungsversuche scheiterten an der geringen Menge des entstandenen Productes.

Darstellung des ungesättigten Aldehydes aus dem Aldole.

War das Condensationsproduct das gewünschte Aldol, so musste es durch Wasserabspaltung in dem Methylzimmtaldehyd übergehen.

Eine Wasserabspaltung durch bloßes Erhitzen am Rückflusskühler, was in analogen Fällen genügt hatte,[1] war hier nicht anzunehmen, da die Zersetzlichkeit des Aldoles in anderer Weise eine zu große ist. Es musste also mit einem wasserentziehenden Mittel zusammengebracht werden.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst 3 *g* Aldol mit einer concentrierten Natriumacetatlösung im Überschusse erhitzt. Der Versuch musste jedoch bald unterbrochen werden, da sich zu heftiges Stoßen und Spritzen des Flüssigkeitsgemenges bemerkbar machte.

Es wurden daher 3 *g* Aldol mit überschüssiger, concentrierter Natriumacetatlösung in einem Rohre eingeschlossen und im Kanonenofen 10 Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt. Hierauf wurde das Rohr eröffnet und sein Inhalt, welcher schon durch die eingetretene Dünnflüssigkeit und den deutlichen

[1] Kohn, Monatshefte für Chemie, 1897; Thalberg, Monatshefte für Chemie, 1898.

Digitized by Google

Zimmtgeruch auf das Entstandensein von Methylzimmtaldehyd schließen ließ, ausgeäthert und mit Chlorcalcium getrocknet.

Nachdem der Äther vollkommen entfernt war, wurde der Rückstand bei einem Drucke von 20 *mm* destilliert. Neben einem minimalen Vorlauf gieng die gesammte Flüssigkeit zwischen 130 und 132° über.

Die Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit jenen des Methylzimmtaldehydes vollkommen überein. Er ist dünnflüssig, gelb gefärbt, riecht wie Zimmtaldehyd und addiert Brom.

Die Analyse zeigte die für den Methylzimmtaldehyd berechnete Zusammensetzung.

0·263 *g* Substanz gaben 0·792 *g* CO_2 und 0·159 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O$
C	82·13	82·19
H	6·72	6·85

Auf Grund dieser Reihe von Versuchen glaube ich behaupten zu dürfen, dass bei der Condensation von Benzaldehyd und Propionaldehyd mit concentrierter Pottaschenlösung ein Molecül des einen mit einem Molecüle des anderen Aldehydes ohne Nebenreaction in folgender Weise zu einem gemischten Aldole zusammentreten:

$$C_6H_5C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + CH_3.CH_2.C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} = C_6H_5.\overset{OH}{CH}.\overset{CH_3}{CH}.\overset{O}{C}.H.$$

Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol.

Da sich die Einwirkung von Schwefelsäure auf mehrere ähnliche Glycole als sehr interessant herausstellte,[1] so untersuchte ich auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben auch das Glycol, welches ich durch Reduction des Aldoles

[1] Z. B. Reik, Monatshefte für Chemie, 1897.

Digitized by Google

aus Benzaldehyd und Propionaldehyd erhalten hatte, in dieser Beziehung.

10 *g* Glycol wurden mit dem dreifachen Volum 20procentiger Schwefelsäure in einem Rohre eingeschlossen und im Kanonenofen auf 120 bis 130° C. erhitzt. Nach 6 Stunden schien die Reaction beendet zu sein, denn die ganze Glycolschichte war dunkelbraun gefärbt und dünnflüssig geworden und schied sich scharf von der Schwefelsäure ab. Nach dem Erkalten wurde das Rohr eröffnet. Es zeigte keinen Druck. Der Inhalt desselben wurde in einen Scheidetrichter gegossen und die beiden Flüssigkeiten von einander getrennt. Die oberhalb befindliche wurde zur Befreiung von Schwefelsäure mit Natriumbicarbonat und Wasser gewaschen und über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Hierauf wurde das Product der Destillation im Vacuum von 20 *mm* unterworfen.

Ich erhielt zwei Fractionen. Die erste war farblos und gieng zwischen 75 und 80° über, die zweite war gelb gefärbt und destillierte bei 150°.

Beide Fractionen zusammen entsprachen beiläufig der Hälfte des angewendeten Glycols. Der Rest war verharzt. Es wurde zwar auch diese dicke Flüssigkeit destilliert, doch zeigte sie keineswegs einen constanten Siedepunkt, so dass eine weitere Untersuchung dieses Körpers ausgeschlossen war.

Die beiden Fractionen wurden durch mehrmalige Destillation gereinigt und auf ihre Eigenschaften und Zusammensetzung geprüft.

Von den verschiedenen Körpern, welche aus dem Glycole durch Wasserabspaltung hätten entstehen können, war nach Prof. Liebens Meinung am ehesten die Bildung von Methylhydrozimmtaldehyd[1] anzunehmen, denn man kann sich vor-

stellen, dass aus dem Glycole $C_6H_5.C.H.OH.CH.CH_2.OH$ zunächst durch Umlagerung der Körper

$$C_6H_5.CH_2.C.OH.CH_2OH$$

[1] B. 23, S. 1080.

Digitized by Google

und ferner der Aldehyd

$$C_6H_5CH_2.\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}.COH = \text{Methylhydrozimmtaldehyd}$$

entstehen werde.

Die Analysen und Dampfdichtebestimmungen beider Fractionen lieferten jedoch sehr ungenaue Resultate.

Daraus schloss ich, dass sie durch bloße Destillation nicht genügend von den harzigen Verunreinigungen getrennt werden konnten.

Da ich verhältnismäßig keine schlechte Ausbeute von beiden Körpern erhalten hatte, wiederholte ich den Versuch unter den gleichen Bedingungen mit 23 *g* Glycol.

Auf diese Weise erhielt ich 5 *g* von der ersten und 6 *g* von der zweiten Fraction.

Letztere wurde zuerst in Angriff genommen. Um sie von den harzigen Verunreinigungen zu befreien, stellte ich die krystallinische Natriumbisulfitverbindung her.

Die Flüssigkeit wurde mit dem gleichen Volum concentrierter Sulfitlauge geschüttelt.

Nach einigen Minuten trat heftige Erwärmung ein, und das ganze Gemenge erstarrte zu einem weißen Krystallbrei. Dieser wurde zwischen Filtrierpapier abgepresst und mit Äther gewaschen.

Der Äther wurde eingedampft; es hinterblieb thatsächlich ein erheblicher harziger, Rückstand. Hierauf wurden die gereinigten Krystalle mit 20procentiger Schwefelsäure wiederum zersetzt, das Gemenge ausgeäthert, die ätherische Lösung durch Natriumbicarbonat und Wasser von den Resten der Schwefelsäure befreit, über Chlorcalcium getrocknet und der Äther entfernt.

Es blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück, die im Vacuum von 20 *mm* bei 150°, bei gewöhnlichem Drucke zwischen 224 und 227° übergieng.

Bei der Analyse dieses Körpers gaben:

0·101 *g* Substanz 0·2995 *g* CO_2 und 0·073 *g* H_2O.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}O$
C	80·87	81·03
H	8·03	8·10

Die Dampfdichtebestimmung dieses Körpers wurde nach der Methode von Bleier-Kohn im Vacuum ausgeführt.

0·02875 *g* Substanz wurden im Anilindampfe zur Vergasung gebracht und bewirkten eine Druckerhöhung von 29·4 *mm*, $K = 149·05$.

Daraus berechnet sich das Moleculargewicht = 146.

Das Moleculargewicht des Körpers $C_{10}H_{12}O = 148$.

Siedepunkt, Zusammensetzung und Moleculargewicht zeigten mir also, dass die höher siedende Substanz mit dem Methylhydrozimmtaldehyd identisch war.

Außerdem beobachtete ich noch folgende Übereinstimmungen mit den Angaben Millers und Rhodes über diesen Körper:

1. Er zeichnet sich durch einen sehr angenehmen, an Jasmin erinnernden Geruch aus.

2. Er destilliert farblos und nimmt in der Vorlage eine gelbe Färbung an.

3. Er gibt mit concentrierter oder schwach verdünnter Schwefelsäure eine intensiv rothe Färbung.

4. Er vereinigt sich mit Natriumbisulfit zu einer festen Verbindung, die sich in Form von weißen, fettglänzenden Schüppchen abscheidet.

Mit der niedriger siedenden Flüssigkeit wurde zunächst ein Oxydationsversuch mit feuchtem Silberoxyd vorgenommen: 3 *g* der Flüssigkeit wurden mit überschüssigem Silberoxyd und Wasser am Rückflusskühler erhitzt.

Nach fünf Stunden wurde das Gemenge heiß filtriert und der Rückstand mit heißem Wasser nachgewaschen. Nach dem Erkalten des Filtrates fielen weiße Krystalle aus. Von diesen wurde die wässerige Lösung abgegossen und das Wasser im Vacuum abgedunstet, wobei abermals weiße Krystalle zurückblieben.

Digitized by Google

Beide Fractionen wurden für sich getrocknet und ihr Silbergehalt bestimmt, der in beiden Fällen mit dem des benzoesauren Silbers übereinstimmte.

0·1465 *g* der ersten Fraction gaben 0·0685 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5O_2Ag$
Ag	46·76	46·95

0·148 *g* der zweiten Fraction gaben 0·06925 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5O_2Ag$
Ag	46·79	46·95

Diese Resultate ließen den Schluss zu, dass der Körper zum größten Theile aus Benzaldehyd bestehe, dessen Bildung auf verschiedene Weise leicht erklärlich wäre.

Dafür sprach auch der Siedepunkt, der bei normalem Drucke 175° betrug. Die früher gefundenen Abweichungen von Benzaldehyd in der Zusammensetzung und dem Moleculargewichte dürften nur Folge von schwer zu entfernenden Verunreinigungen gewesen sein.

Zum Schlusse erlaube ich mir, den Herren Professoren Hofrath Dr. Adolf Lieben und Dr. Conrad Natterer für ihre liebenswürdige Unterstützung, die sie mir während dieser Arbeit zutheil werden ließen, den wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Digitized by Google

Seite
Halpern J. H., Über das Acetaldol 992
Wessely L., Über die Einwirkung von Kali auf 2-Dimethyl-3-Oxypropionaldehyd. (Ein Analogon der Reaction von Cannizzaro in der aliphatischen Reihe) 999
Demmer F., Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyläthylacroleïn 1002
Hackhofer Th., Über ein Aldol und Glycol aus Benzaldehyd und Propionaldehyd 1010

Preis des ganzen Heftes: 2 K 70 h = 2 Mk. 70 Pfg.

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathe[illegible] Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCV[illegible] vier gesonderten **Abtheilungen**, welche a[illegible] werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen [illegible] Mineralogie, Krystallographie, [illegible] logie der Pflanzen, Zoologie, Pa[illegible] logie, Physischen Geographi[illegible] Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen au[illegible] Mathematik, Astronomie, Phys[illegible] und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerolds Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

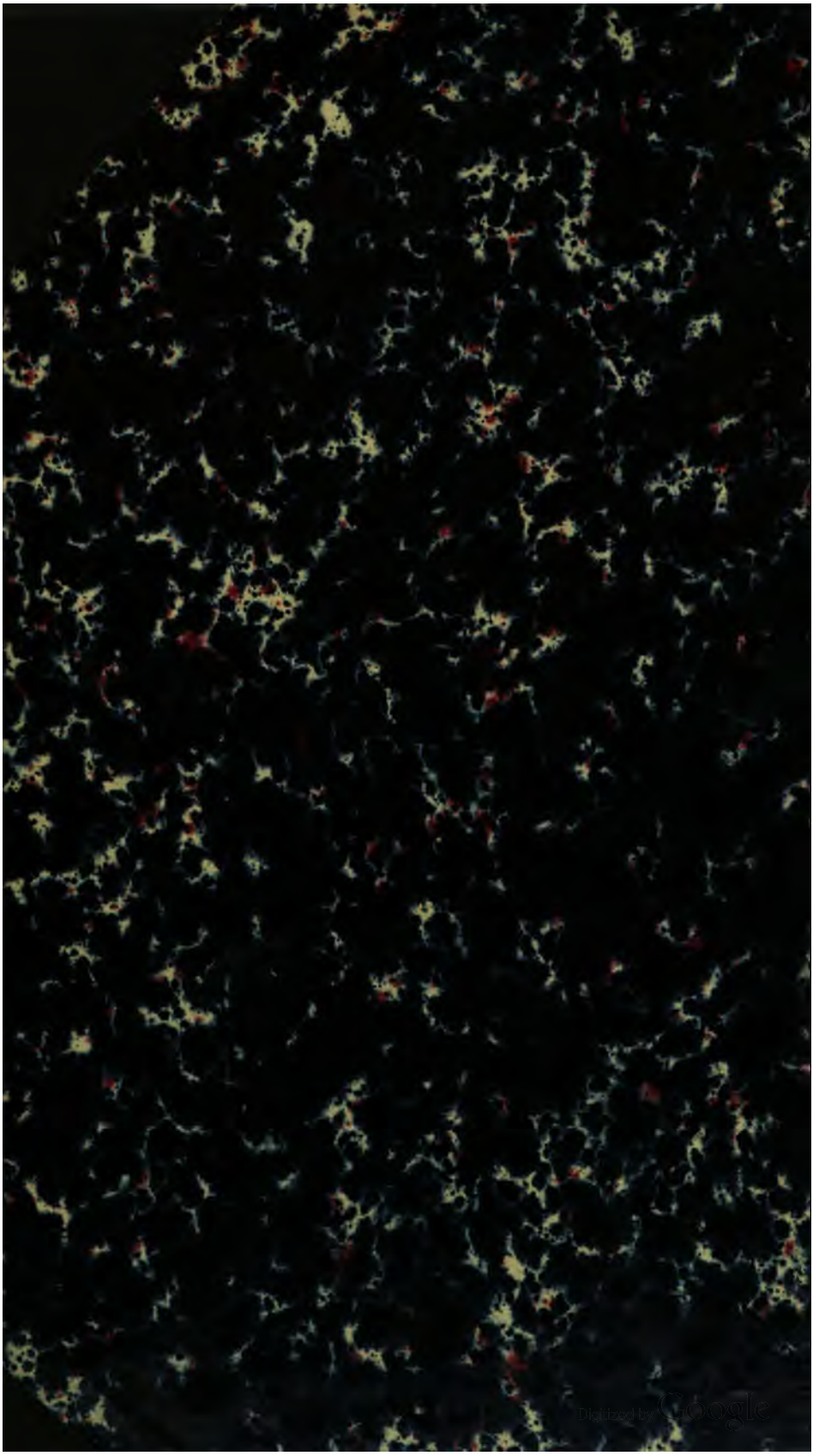
Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

3 2044 093 295 830

Digitized by Google